ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BODENSTEIN-Berlin, BRÖNSTED-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EUCKEN-Göttingen, FAJANS-München, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göteborg, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Stuttgart, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Breslau, LANDÉ-Columbus, LANGE-Breslau, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MIETHEN-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RABINOWITSCH-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-Neubabelsberg, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, STERN-Pittsburgh, STRANSKI-Sofia, SVEDBERG-Upsala, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TURANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

173. BAND, 3. HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

AG

LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Juni 1935

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 48.—

Inhalt.

Seite

Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und *A. L. W. A. van Lieshout*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. III. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 4. 35) 169

Erich Schröer und *Gerhard Becker*, Untersuchungen über den kritischen Zustand. V. Beitrag zur Kenntnis der Zähigkeit im kritischen Zustand. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 4. 35) 178

Andere Ringbom, Die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Anwendung von Elektrolyten zweiter Art. (Eingegangen am 23. 3. 35) 198

O. Essin, A. Balabaj und *A. Matussow*, Gemeinsame Entladung der K^+- und Metallionen aus den Lösungen der komplexen Cyanide. (Eingegangen am 25. 3. 35) 216

S. Kilpi, Pufferwirkung und die Reziprozität der Säure—Base-Funktion. (Eingegangen am 26. 3. 35) 223

L. Sabinina und *L. Terpugow*, Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure—Wasser. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 35) 237

Bücherschau.

JANDER, G., und JAHR, K. F., Massanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren. Bd. I und II 242
RAPPAPORT, FR., Mikrochemie des Blutes, in „Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie" 243
BRÜCHE, E., und SCHERZER, O., Geometrische Elektronenoptik, Grundlagen und Anwendungen . 243
SCHENCK, H., Die Stahlerzeugung, in „Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse" 244
Grimschls Lehrbuch der Physik 246
HÜCKEL, W., Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie 247
FARKAS, A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen 247
Eingegangene Bücher 248

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Zen-ichi Shibata und *Kichizo Niwa*, Messung der Dampfdrucke wäßriger *KCe*-Lösungen und ihre thermodynamische Auswertung. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 4. 35.)

K. v. Auwers, Zur Spektrochemie organischer Fluorverbindungen. (Eingegangen am 9. 5. 35.)

Fr. Müller und *W. Dürichen*, Neuartige empfindliche Messung von elektromotorischen Kräften hochohmiger Elemente. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 35.)

Erich Menzel und *Cassill Stöber*, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System II (Glas-Metallschmelze [Quecksilber]). System III (Glas-Salzschmelze [Silbernitrat]). (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 35.)

E. Abel, E. Bratu und *O. Redlich*, Die elektrolytische Dissoziation des schweren Wassers. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 35.)

Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. III.

Einfluss mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Von

Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und **A. K. W. A. van Lieshout.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 35.)

Es wurde nachgewiesen, dass:

1. Eine Deformation des weissen Zinns durch Walzen, Ziehen oder Knicken dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in die graue Modifikation enorm beschleunigt;

2. Tempern nach der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit enorm herabsetzt;

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit c. p. von der Intensität der Deformation abhängt, und zwar in dem Sinne, dass einer stärkeren Deformation eine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht;

4. Die beobachteten Erscheinungen sich in der früher entwickelten Weise erklären liessen.

Einleitung.

Die Untersuchungen von ERNST COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, welche in der ersten Abhandlung[1]) unter obigem Titel beschrieben wurden, hatten zu dem Schlusse geführt, dass eine mechanische Formänderung die Entstehung von Keimen herbeiführt, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit einer bei gegebener Temperatur metastabilen Modifikation in die bei dieser Temperatur stabile ganz enorm zu erhöhen imstande ist. Es wurden in jenen Studien mehrere Versuche beschrieben, welche dieses Verhalten in grossen Zügen beim Zinn dartaten. Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Richtigkeit dieses Schlusses an einem ausgedehnten Material zu erhärten und nach verschiedenen Richtungen zu erweitern, wobei wiederum das Zinn als Versuchsobjekt zur Verwendung kam, welches sich aus mehreren Gründen ganz besonders zu derartigen Studien eignet.

Allgemeines.

1. Wie in der genannten Arbeit von ERNST COHEN und VAN LIESHOUT ausgeführt wurde, hat man sich einen Keim in einem polymorphen Metall als eine örtliche Spannung im Kristallgitter zu

[1]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1. Speziell § 38.

denken, welche entweder durch mechanische Deformation oder infolge der Umwandlung der einen in die andere Modifikation entstanden ist. Enthält z. B. ein aus weissem Zinn gezogener Draht infolge der Deformation Keime, so können diese entweder Rekristallisationskerne oder Umwandlungskerne sein. Erhitzt man das Zinn, so tritt Rekristallisation (und „Kristallerholung") ein, d. h., dass die Keime sich in Rekristallisationskerne umwandeln, welche auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Dieses Wachsen wird um so schneller vor sich gehen, je höher die Temperatur ist, auf welche man das Metall erwärmt bzw. je höher die Temperatur ist, welche während der Deformation erreicht wird. Bringt man einen in dieser Weise behandelten Zinndraht, aus welchem somit die vorher (während der Deformation) gebildeten Keime verschwunden sind, auf $-50°$ C, so darf man erwarten, dass das Metall sich nur langsam in die graue Modifikation umwandeln wird.

2. Völlig andere Erscheinungen sind zu erwarten, falls man den Zinndraht nach dem Ziehen **sofort** auf $-50°$ C bringt. In diesem Falle sind die Keime, welche sich während des Ziehens gebildet haben, noch vorhanden. Dieselben können sich bei dieser Temperatur, welche weit unterhalb des Umwandlungspunktes liegt, in graue Kerne umwandeln und von dort aus pflanzt sich die Umwandlung des übrigen, weissen, Zinns in das graue fort. Es lässt sich somit vorhersagen, dass ein nach dem Ziehen vorher „getemperter" Draht sich bei $-50°$ C langsamer in graues Zinn wird umwandeln. als c. p. ein nicht getemperter. Bevor wir die Richtigkeit dieses Schlusses, der bereits von Ernst Cohen und van Lieshout in der genannten Arbeit an einem beschränkten Material auf seine Stichhaltigkeit geprüft wurde, an einem sehr ausgedehnten Material erhärten, sei zunächst die

Versuchstechnik

beschrieben, der wir uns in diesen und den weiteren Versuchen bedienten.

3. Dieselbe gestaltete sich folgendermassen: Nachdem das chemisch reine Metall, welches einem Block Banka-Zinn entstammte (Verunreinigung 0·048 %), nach eventuell vorangegangenem Schmelzen und Erstarren die mechanische Bearbeitung durchgemacht hatte, welche unten in jedem Spezialversuch des näheren beschrieben ist, schmolzen wir den so entstandenen Zinndraht von 4 mm Durchmesser unter den nötigen Kautelen in ein 7 mm weites, mittels eines Dia-

manten numeriertes Glasröhrchen ein und brachten eine Anzahl solcher Röhrchen in einen Glaszylinder, der am Boden eine Öffnung hatte. Mehrere solcher mit den genannten Objekten beschickten Zylinder tauchten wir in flüssiges Ammoniak (−50° C), welches sich in einem 3·5 Liter fassenden, versilberten DEWAR-Gefäss befand. Dieses war, von einer mehrere Zentimeter dicken Schicht von Asbestwolle umgeben, in einem Holzkasten eingebaut. Die Öffnung des DEWAR-Gefässes bedeckten wir mit einer Glasplatte, den Holzkasten mit einem doppelwandigen Holzdeckel. In dieser Weise genügte tägliches Nachfüllen von geringen Mengen flüssigen Ammoniaks, um sämtliche Glaszylinder stets unter der Flüssigkeit zu halten.

4. Dass wir die zu untersuchenden Zinndrähte in Glasröhrchen einschmolzen, hatte den Zweck, dieselben gegen Einwirkung der Luft[1]) bzw. des Ammoniaks zu schützen; ausserdem aber wurde dadurch, dass wir jeden Draht für sich einschmolzen, einer etwaigen Infektion des betreffenden Drahtes durch Berührung mit einem anderen während der Umwandlung in graues Zinn vorgebeugt.

5. Gilt es den Inhalt der Röhrchen, welche die Metalldrähte enthalten, zu betrachten, so nimmt man die Glaszylinder aus dem flüssigen Ammoniak heraus und lässt dasselbe durch die oben genannten Löcher in das DEWAR-Gefäss zurückfliessen. Beim späteren Wiedereintauchen der Glaszylinder in die Flüssigkeit zwecks Fortsetzung des Versuches, füllen dieselben sich wieder, indem das Ammoniak durch die Löcher in die Zylinder tritt.

Die Arten der angewandten Deformation.

6. Wir deformierten die zu untersuchenden Drähte durch Walzen, durch Ziehen bzw. durch Knicken.

1. Deformation durch Walzen.

7. Dieselbe lässt sich in zweierlei Weise ausführen und man darf erwarten, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn bei −50° C von der Temperatur abhängt, welcher das Material während der Deformation unterworfen ist. Wird nämlich das Walzen eines Drahtes aus weissem Zinn, der durch vorheriges Schmelzen und Erstarrenlassen des Metalles (in einem Glasrohr) hergestellt wurde, bei Zimmertemperatur vorgenommen, so erhitzt sich

[1]) Vgl. COHEN, ERNST und VAN LIESHOUT, A. K. W. A., Z. physik. Chem. (A) 173 (1935) 1. Speziell § 17 ff. daselbst.

das Material während des Walzens. Dadurch wird ein Teil der Keime, welche sich infolge der mechanischen Bearbeitung gebildet haben, vernichtet werden (Rekristallisation), und die Geschwindigkeit, mit welcher später bei −50° C die Umwandlung des weissen Zinns in das graue stattfindet, wird eine geringere sein, als wenn c. p. die betreffenden Keime noch vorhanden wären.

8. Walzt man dagegen einen (weissen) Zinndraht von demselben Durchmesser auf den gleichen Durchmesser wie den soeben genannten, jetzt aber dafür Sorge tragend, dass sich das Material während des Walzens nicht erwärmt, so bleiben die durch das Walzen entstandenen Keime bestehen und dementsprechend ist zu erwarten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn → graues Zinn bei −50° C eine grössere sein wird als in dem ersten Fall.

Dem angegebenen Schema entsprechend, gestalteten sich unsere diesbezüglichen Versuche folgendermassen: Wir stellten uns durch Schmelzen und Erstarrenlassen (in Glasröhren) zwei Zinndrähte *A* und *B* her, deren Durchmesser 18 mm betrug. Beide Drähte wurden von 18 mm auf 4 mm gewalzt, und zwar der Draht *A* ohne weiteres bei Zimmertemperatur, der Draht *B* dagegen derart, dass derselbe stets auf −80° C gehalten wurde. Zu diesem Zwecke kühlten wir denselben auf diese Temperatur und liessen ihn sodann durch die Walze gehen, welche von einem Kupferbehälter umgeben war, welcher ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äthylalkohol enthielt. Sodann zerschnitten wir *A* und *B* in je 12 Stücke von 6 cm Länge und schmolzen dieselben in Glasröhrchen ein, dafür Sorge tragend, dass die bei tiefer Temperatur gezogenen Stücke während des Einschmelzens auf 0° C gehalten wurden. Die 24 Glasröhrchen brachten wir nunmehr in das Bad von −50° C und beobachteten den Gang der Umwandlung nach je 24 Stunden.

Tabelle 1.
Deformation durch Walzen.

I	II	III
1	0	17
2	3	24
3	3	28
4	3	36
5	5	43
6	6	43
7	8	46
8	8	46
9	10	47
10	10	47
11	11	47
12	11	48
13	11	49
14	11	
15	11	
16	11	
17	11	
18	11	
19	11	
20	12	

9. Die Tabelle 1 enthält unsere Versuchsergebnisse, und zwar unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf −50° C gehalten wurde; unter II 43 Drähte, bei 15° C gewalzt, 18 mm → 4 mm. Gesamtzahl der um-

gewandelten Drähte; unter III 49 Drähte, bei $-80°$ C gewalzt 18 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte.

Dieser Tabelle lässt sich entnehmen, dass, der Prognose entsprechend, die Zinnpest sich viel eher in den bei tiefer Temperatur gewalzten Drähten offenbart, als in denjenigen, welche eine gleich starke Deformation bei gewöhnlicher Temperatur durchgemacht haben: Während z. B. bei den erstgenannten nach 13 Tagen bereits etwa 100 % die Umwandlung zeigen, beträgt dieser Prozentsatz bei der letzten Kategorie nicht mehr als 25.

2. Einfluss des Temperns nach dem Walzen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei $-50°$ C.

10. Bei ihren oben genannten Studien wiesen Ernst Cohen und van Lieshout bereits nach, dass durch Ziehen deformiertes weisses Zinn sich bei $-50°$ C weniger schnell in die graue Modifikation umwandelt, wenn es (z. B. bei 150° C) „getempert" wurde, bevor man es der Temperatur von $-50°$ C aussetzt, als wenn man das gezogene Material sofort auf diese Temperatur bringt.

Wir haben derartige Versuche nunmehr auch mit gewalzten Drähten ausgeführt. Auch hier lässt sich voraussagen, dass die infolge der Deformation entstandenen Keime durch das Tempern ganz oder teilweise zerstört werden, was eine Herabsetzung der Umwandlungsgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

11. Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Schlusses gingen wir folgendermassen vor: Zwei Stäbe A_1 und B_1 aus weissem Zinn, deren Durchmesser 18 mm betrug, wurden auf 4 mm Durchmesser gewalzt, und zwar beide in der oben (§ 8) beschriebenen Weise bei $-80°$ C. Sodann zerschnitten wir die so entstandenen Drähte in Stücke von je 6 cm Länge und schmolzen dieselben (bei 0° C) in Glasröhrchen ein. 25 Drähte wurden sofort in das Bad von $-50°$ C gebracht, 25 aber erst, nachdem dieselben während 3×24 Stunden bei 150° C getempert waren.

Tabelle 2.
Deformation durch Walzen.

I	II	III
1	3	0
2	8	0
3	12	0
4	18	0
5	24	0
6	24	0
7	24	0
8	24	0
9	25	0
10		0
11		0
12		0
13		0
23		0

12. Unsere Tabelle 2 enthält die Versuchsergebnisse, und zwar unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf $-50°$ C gehalten wurde; unter II 25 Drähte, bei 15° C gewalzt

18 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte; unter III 25 Drähte, bei −80° C gewalzt 18 mm → 4 mm; sodann während 3 × 24 Stunden bei 150° C getempert. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte.

Während also bei den 25 nicht getemperten Drähten bereits nach 24 Stunden die Umwandlung in graues Zinn sichtbar war und sämtliche Drähte nach 9 × 24 Stunden die Umwandlung zeigten, liess sich dieselbe, der Erwartung entsprechend, bei den getemperten, welche die nämliche mechanische Deformation erlitten hatten, nach längerer Zeit (23 × 24 Stunden) noch nicht beobachten.

3. Deformation durch Ziehen.

13. Ein Stab A_2 weissen Zinns (gegossen im Glasrohr) von 10 mm Durchmesser wurde in 92 Etappen bei Zimmertemperatur auf 4 mm Durchmesser gezogen. Einen zweiten, B_2, zogen wir in der nämlichen Weise von 10 mm auf 4 mm, jedoch bei − 80° C. Zu diesem Zwecke befand sich das Material, sowie auch das Zieheisen, in einer flachen Holzwanne, welche mit einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äthylalkohol beschickt war.

Nach dem Ziehen zerschnitten wir A_2 und B_2 in je 12 Stücke von 6 cm Länge und schmolzen dieselben in Glasröhrchen ein (die bei tiefer Temperatur gezogenen Drähte wurden beim Einschmelzen auf 0° C gehalten). Sodann brachte man sämtliche Röhrchen in das Bad von flüssigem Ammoniak (−50° C).

14. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, und zwar unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf −50° C gehalten wurde; unter II 12 Drähte, bei 15° C gezogen 10 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte; unter III 12 Drähte, bei − 80° C gezogen 10 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte. Wir ersehen aus denselben, dass auch bei gezogenen Drähten (10 mm → 4 mm) eine tiefe Temperatur während der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit bei −50° C erhöht.

15. Um nunmehr auch den Einfluss der Art der mechanischen Bearbeitung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen Zinns in das graue (bei − 50° C) kennenzulernen, stellten wir uns auch Zinndrähte durch Walzen bei Zimmertemperatur bzw. bei −80° C her, welche eine ebenso starke Deformation (von 10 mm auf 4 mm Durchmesser) erlitten hatten, als die in §§ 13 und 14 genannten, welche durch

Tabelle 3.
Deformation durch Ziehen.

I	II	III
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	5
18	0	6
19	0	8
20	0	9

Tabelle 4.
Deformation durch Walzen.

I	II	III
1	0	0
2	0	2
3	0	3
4	0	5
5	0	6
6	0	6
7	0	8
8	1	11
9	1	11
10	1	11
11	1	11
12	1	11
13	1	11
14	1	11
15	1	11
16	1	11
17	1	11
18	1	11
19	1	11
20	1	11

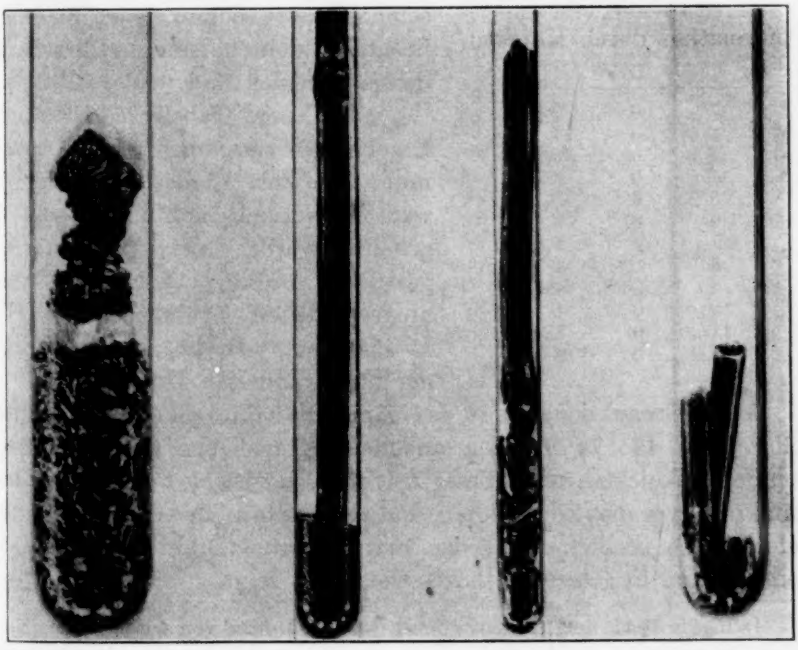

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Ziehen entstanden waren[1]), und studierten den Gang der Umwandlung bei −50° C.

16. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, und zwar unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf −50° C gehalten wurde; unter II 12 Drähte, bei 15° C gewalzt 10 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte; unter III 12 Drähte, bei −80° C gewalzt 10 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte. Beim Vergleich mit Tabelle 3 ergibt sich der enorme Unterschied zwischen Walzen und Ziehen (bei −80° C) auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei −50° C.

Die Fig. 1, 2 und 3 zeigen, wie die Objekte nach dem Eintreten der Zinnpest aussahen.

4. Deformation durch Knicken.

17. Um den Einfluss dieser Art Deformation zu studieren, gossen wir uns (im Glasrohr) zwei Drähte A_3 bzw. B_3 von 4 mm Durchmesser und zerschnitten beide in je 12 Stücke von 6 cm Länge. Von diesen Drähten wurden 12 mit der Hand zehnmal geknickt, die anderen unverändert gelassen. Sämtliche Drähte schmolzen wir sodann, jeden für sich, in ein Glasröhrchen ein und brachten dasselbe in das Bad von −50° C.

Tabelle 5.
Deformation durch Knicken.

I	II	III
1	0	0
2	0	2
3	0	2
4	0	2
5	0	2
6	0	3
7	0	4
8	0	4
9	0	4
10	0	4
11	0	5
48	0	5

18. Unsere Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen, und zwar unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf −50° C gehalten wurde; unter II 12 nicht geknickte Drähte; Gesamtzahl der umgewandelten Drähte; unter III 12 geknickte Drähte; Gesamtzahl der umgewandelten Drähte.

Man sieht aus der Tabelle, dass sämtliche nicht geknickten Drähte selbst nach 48 × 24 Stunden unverändert geblieben sind, während von den Geknickten nach dieser Zeit fünf, das ist also 41 %, die Umwandlung in graues Zinn zeigten, und zwar stets an den durch Knicken deformierten Stellen. Viele der letztgenannten Drähte zerfielen an den Knicken in grössere Stücke, wie Fig. 4 zeigt.

[1]) Die in §§ 11 und 12 genannten gewalzten Drähte von 4 mm liessen sich hier nicht benutzen, da dieselben aus einem Stab von 18 mm Durchmesser auf 4 mm gewalzt waren, somit eine viel stärkere Deformation erlitten hatten.

5. Einfluss der Intensität der Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn → graues Zinn (bei −50° C).

19. Auf Grund unserer oben beschriebenen Versuche lässt sich auch die Frage beantworten, ob c. p. die Intensität der Deformation Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit übt. Aus den Tabellen 1 und 4 lässt sich Tabelle 6 ableiten, welche ohne weiteres ergibt, dass einer stärkeren Deformation eine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht. Tabelle 6 enthält unter I die Zeit (Einheit 24 Stunden), während welcher das Zinn auf −50° C gehalten wurde; unter II Drähte, bei 15° C gewalzt 18 mm → 4 mm; Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in Prozent; unter III Drähte, bei 15° C gewalzt 10 mm → 4 mm; Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in Prozent; unter IV Drähte, bei −80° C gewalzt 18 mm → 4 mm; Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in Prozent; unter V Drähte, bei −80° C gewalzt 10 mm → 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in Prozent.

Tabelle 6. Einfluss der Intensität der Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn → graues Zinn bei −50° C.

I	II	III	IV	V
1	0	0	35	0
2	7	0	49	17
3	7	0	57	25
4	7	0	73	42
5	12	0	88	50
6	14	0	88	50
7	19	0	94	66
8	19	8	94	92
9	23	8	96	92
10	23	8	96	92
11	25	8	96	92
12	25	8	98	92
13	25	8	100	92
14	25	8		
15	25	8		
16	25	8		
17	25	8		
18	25	8		
19	25	8		
20	28	8		

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
März 1935.

Untersuchungen über den kritischen Zustand. V.

Beitrag zur Kenntnis der Zähigkeit im kritischen Zustand.

Von

Erich Schröer und **Gerhard Becker.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 35.)

1. Es wird ein Kugelfallviscosimeter beschrieben, mit dem sich relative Zähigkeiten von Gasen und Flüssigkeiten, auch bei hohen Drucken und hoher Temperatur, mit geringen Stoffmengen einfach, schnell und beliebig oft mit einer Genauigkeit von 0·5 bis 1% messen lassen.

2. Die subjektiven, mit der Stoppuhr gemessenen Fallzeiten stimmen mit den objektiven, nach einer photographischen Methode ausgemessenen praktisch vollkommen überein, trotzdem die gestoppten Zeiten im allgemeinen zwischen 2 und 4 Sekunden liegen.

3. Mit dem neuen Viscosimeter ist die Zähigkeit des Diäthyläthers im kritischen und überkritischen Gebiet, und zwar zwischen 184·5° und 235° C und 25 und 75 kg/cm² gemessen worden. Für die Umrechnung auf absolute Zähigkeit wurde das Viscosimeter mit Luft geeicht.

4. Die Isothermen der dynamischen Zähigkeit des Äthers in einem Zähigkeitsdruckdiagramm erinnern an die Dichtedruckisothermen, schneiden sich aber im Gegensatz zu diesen, und zwar noch ehe die Gase verflüssigt sind. Die kritische Zähigkeit folgt zu $\mu = 0{\cdot}000475$ Poise.

5. Die Isothermen der kinematischen Zähigkeit fallen im Gebiet des gasförmigen Äthers mit zunehmendem Druck stark ab, während die Isothermen des flüssigen Äthers der Druckachse parallel laufen. Die Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur sind beim Verflüssigungsdruck unstetig, oberhalb stetig. Wenig oberhalb der kritischen Temperatur zeigen die Isothermen noch zwei Wendepunkte, die mit zunehmender Temperatur verschwinden und bei 215° nur noch eben angedeutet sind. Bei höherer Temperatur werden die Isothermen immer flacher im Übergangsgebiet. Die kritische kinematische Zähigkeit ergibt sich zu $\nu = 0{\cdot}00182$.

6. Die Abtragung im Zähigkeitsdichtediagramm zeigt, dass die dynamische Zähigkeit nicht eine Funktion der Dichte allein ist, wenn sie auch durch die Dichte sehr viel mehr bestimmt ist als durch Temperatur oder Druck. Je grösser die Dichte wird, um so erheblicher tritt ein — negativer — Temperaturkoeffizient auf. Die Erklärung hierfür trifft auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Verminderung anziehender Kräfte zweiter Ordnung, wie die Orientierungskräfte aus ungleichen Ladungsverteilungen scheint hierfür am ehesten in Frage zu kommen.

7. Mit einer etwas abgeänderten Apparatur wird die Zähigkeit des Kohlendioxyds bei 20° C bis zu einem Druck von 101 kg/cm² gemessen. Auch hier verläuft die Flüssigkeitsisotherme der kinematischen Zähigkeit, anders als bei PHILLIPS, der Druckachse parallel.

1. Einleitung.

In der Untersuchung III über den kritischen Zustand[1]) kündigte der eine von uns (SCHRÖER) Messungen der Zähigkeit im kritischen Gebiet an. Der Gedanke einer derartigen Untersuchung war damals vornehmlich vom Gesichtspunkt der Schwarmbildung aus gefasst worden. Inzwischen (1930) hat sich die Natur der allgemeinen VAN DER WAALSschen Anziehung der Moleküle aufklären lassen[2]). Hierdurch wird eine gewisse Hoffnung für die Analyse der Zähigkeitsdaten auch solcher Materiezustände gegeben, die sich auf eine dichtere Moleküllagerung als die der gewöhnlichen Gase beziehen[3]).

Für das sich nun etwas breiter zeigende Problem galt es zunächst einen Vorstoss mehr orientierenden Charakters in das in dieser Beziehung bisher am wenigsten[4]) durchforschte Gebiet auszuführen, in das durch den kritischen Zustand dargestellte Übergangsgebiet. Bekanntlich nimmt die Zähigkeit eines Gases mit steigender Temperatur zu, die einer Flüssigkeit dagegen ab; das bedeutet, dass in beiden Systemen nicht der gleiche molekulare Mechanismus herrschen kann, zumindest kann die für Gase (bis $p \simeq 1$ Atm.) geltende Vorstellung

$$\mu = k \cdot \delta \cdot \bar{c} \cdot \bar{l}$$

(μ = dynam. Zähigkeit, $k \simeq 0{\cdot}35$, δ = Dichte, $\bar{c}$ = mittlere Geschwindigkeit, $\bar{l}$ = mittlere freie Weglänge)

für stärker komprimierte Gase und Flüssigkeiten nicht zutreffen, da $\bar{l}$ in höherem Masse zu-, als δ mit der Temperatur abnimmt;

[1]) SCHRÖER, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 379. [2]) LONDON, F., Z. Physik **63** (1930) 245. Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 222. Siehe auch WOHL, K., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 36. [3]) Die Kräfte sind grundsätzlich bekannt, die Schwierigkeiten liegen in der kinetischen und statistischen Behandlung dieser „dichtgelagerten" Systeme. Diese sind ausserordentlich gross. So ist soeben von ANDRADE (E. N. DA C. ANDRADE, Philos. Mag. [7] **17** (1934) 497, 698) eine Theorie der Zähigkeiten der Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck auf zunächst noch anderer Grundlage gegeben worden. Soweit man absehen kann, sind die vorgeschlagenen Formeln in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es scheint, dass mindestens in einer der beiden — empirisch — ermittelten Konstanten versteckt ein richtiger Ansatz über die vom Molekül aus wirksamen Kräfte enthalten ist. — (Mit heute wohl als überholt geltenden Anziehungspotenz -5 und Abstossungspotenz -9 rechnen HASSÉE, H. R. und COOK, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 196.) [4]) Bisherige Untersuchungen: WARBURG, E. und v. BABO, L., Wied. Ann. **17** (1882) 390. — PHILLIPS, P., Proc. Roy. Soc. London (A) **87** (1912) 48. Über die nicht sehr zahlreichen Angaben für komprimierte Gase siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. 1, 144 und 2, 142, sowie NASINI und PASTONESI, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 821.

da ε überdies auch mit der Temperatur zunimmt, so ist ein negativer Temperaturkoeffizient auf dieser Grundlage nicht erklärbar[1]). Einen Übergang des einen Mechanismus in den anderen — unbekannten — konnte man am kritischen Punkte vermuten; zwar war es nicht gesagt, dass dieser Übergang direkt am kritischen Punkt stattfinden müsse, aber er war auf jeden Fall in einiger Nähe hiervon zu erwarten. Experimentell musste der Schnitt der Zähigkeitsisothermen im Druckzähigkeitsdiagramm aufgesucht werden; da die Isothermen, wie bereits bekannt, in der Nähe des kritischen Punktes starke Richtungsänderungen aufweisen, so war nicht nur die Lage des Schnittpunktes, sondern auch der Schnittwinkel von Interesse.

Aber auch die Seite nach den höheren, überkritischen Drucken musste Interessantes zeigen können. Es ist bekannt, dass Flüssigkeiten mitunter nur mässige, des öfteren aber auch ausserordentlich hohe Druckkoeffizienten der Zähigkeit haben: so nimmt die Zähigkeit des Quecksilbers von 1 auf 12000 Atm. nur um das 1·33fache, die des Eugenols im gleichen Druckbereich auf das 10^7fache zu[2]). Effekte dieser Art werden mit der Überwindung von zwischenmolekularen Kräften nichts mehr zu tun haben können; sie werden entweder sterisch verursacht sein, „die Moleküle verhäkeln sich ineinander", oder auf besonderen, schon mehr chemisch zu nennenden Kräften beruhen. Während sich für die Zustände bei mässigen Drucken allgemeine Ergebnisse werden erzielen lassen, werden nach der Seite der hohen Drucke hin die Ergebnisse immer mehr oder minder individuellen Charakter gewinnen, unter Umständen erst bei sehr hohen Drucken.

---

[1]) Andrade (loc. cit.) erklärt den negativen Temperaturkoeffizienten folgendermassen: Die Zahl der energieübertragenden Stösse nimmt mit steigender Temperatur ab, weil infolge der zunehmenden Unordnung die für die Energieübertragung günstigen, gegenseitigen Molekülllagen vermindert werden (im Kristall herrscht demgemäss das Optimum hierfür). — Die Zähigkeit hängt, wenn überhaupt von Stössen, nur von der translatorischen Energieübertragung ab. Kinetische Energie wird aber bei jedem Stoss übertragen, nur für die inneren Schwingungen bestehen sterische Effekte. — Man kann bei Flüssigkeiten jedoch ernstlich im Zweifel sein, ob in der translatorischen Energieübertragung die Gegenkraft steckt, die bei der Verschiebung von Flüssigkeitselementen gegeneinander überwunden wird. Vielmehr will es scheinen, dass Koppelungskräfte von Molekül zu Molekül sich einer Verschiebung der Molekülllagen zueinander widersetzen. Besonders bei polaren Molekülen können orientierende Faktoren wirksam werden. Damit ist die Frage wieder nach der des Anziehungs- und Abstossungspotentials in Molekülnähe hingeschoben. [2]) Bridgman, P. W., Rev. mod. Physics **7** (1935) 1.

Wie schon hervorgehoben: mit dieser Untersuchung wurde ein erster Vorstoss gewagt; das Gebiet der näheren Umgebung des kritischen Punktes hat er ganz gut aufzuklären vermocht. Zu beiden Seiten bleiben aber Felder frei, die mit der hier angewandten Versuchsanordnung sich nicht haben erschliessen lassen. Wir haben hierfür bereits andere entwickelt, über die wir alsdann berichten werden.

2. Versuchsanordnungen.

Bei der von uns ursprünglich beabsichtigten, absolute Messung zulassenden Strömungsmethode sind wir auf so erhebliche Schwierigkeiten experimenteller Art gestossen, dass wir zunächst hiervon wieder Abstand genommen haben. Um überhaupt erst einmal zu Ergebnissen zu kommen, haben wir eine Fallkörpermethode ausgearbeitet, deren über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Anwendungen der eine von uns kürzlich beschrieben hat[1]). Die Ausgestaltung der Methode für den vorliegenden Zweck war ziemlich einfach: Das Fallrohr ist, wie in Untersuchung II[2]), als geschlossener (in der Figur linker) Schenkel eines Manometerrohres montiert; es befindet sich wieder in dem bewährten Siedethermostaten. Das Fallrohr besteht aus einem genau zylindrischen Schottschen K-P-G-Duran-Glasrohr von $4{\cdot}011 \pm 0{\cdot}004$ mm lichter Weite, etwa 1·5 mm Wandstärke und 25 cm Länge, das oben halbkugelig geschlossen ist. Es ist genau nach dem Lot ausgerichtet eingesetzt und enthält 0·201 g reinsten Äther, von demselben Vorrat, der zu den Untersuchungen II bis IV verwandt worden ist[3]). Als Fallkörper diente eine Stahlkugel von 3·969 mm Durchmesser[4]).

Nach unten setzt sich das Fallrohr in ein gewöhnliches Duran-Glasrohr fort[5]), das, alsbald umbiegend, den anderen an die Druckmessung und -erzeugung anschliessenden Schenkel bildet. Es ist

[1]) Schröer, E., Chem. Fabrik **7** (1934) 113. [2]) Schröer, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 242. [3]) Die Füllung geschah — mit einer leichten Abänderung — wie in Untersuchung IV (Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 369); es wurde nur die Stelle *d* an die Füllapparatur angeschlossen, da die Stelle *e* ja von Anfang an halbkugelig verschlossen ist. [4]) Die Dichte ist zu 7·574 pyknometrisch gemessen. [5]) Diese Verbindungsstelle musste bei den Schott-Werken ausgeführt werden; die im Hause von einem sehr geübten Glasbläser hergestellten Verbindungen sprangen, oft erst nach vielen Stunden Druckbelastung. Wir glauben, dass die bessere Kühlung die Haltbarkeit bewirkt und dass unsere anfänglichen Misserfolge und die anderer Autoren (Bennewitz, K. und Windisch, J. J., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 407) auf der Nichtbeachtung dieser Notwendigkeit beruhen.

grösstenteils mit Quecksilber gefüllt, das durch äusseren Druck mehr oder weniger weit in das Fallrohr steigen kann und immer in solcher Höhe gehalten wird, dass es für den Äther einen sicheren Abschluss nach aussen gewährleistet.

Zur Druckmessung wurden die früher verwendeten, nochmals nachgeeichten Manometer verwendet, zur Temperaturmessung ein dem früher verwendeten genau entsprechendes Thermometer von Richter & Wiese mit $\pm 0{\cdot}02°$ relativer und $\pm 0{\cdot}10°$ absoluter Genauigkeit.

Die sonst meist angewandten Fallkörperzähigkeitsmesser sind mit zylindrischen, mit Führungsnasen versehenen Fallkörpern ausgestattet: Lawaczek[1]), Bridgman[2]), Heinze[3]), um einen streng axialen Fall im Rohr zu verwirklichen. Diese, recht genaue Messung zulassende Methode kann auf Messungen, die sich über weitere Temperaturgebiete erstrecken sollen, nur dann Anwendung finden, wenn Fallrohr und Fallkörper aus demselben Material sind, andernfalls führt die verschiedene Ausdehnung entweder zum Festklemmen oder zum Schlingern des Fallkörpers mit sich ändernder Temperatur. Da bei uns der Fallkörper aus Eisen, damit er magnetisch wieder emporgehoben werden konnte, und das Rohr aus Glas sein musste, so wäre bei Erhöhung der Temperatur ein Festklemmen erfolgt. So blieb uns kein anderer Fallkörper als die Kugel übrig. Wie schon in der in der Chem. Fabrik erschienenen Abhandlung gezeigt wurde, bestehen die früheren Bedenken[4]) gegen die Methode dann nicht zu Recht, wenn ein gewisses Geschwindigkeitsintervall von Geschwindigkeiten von einigen Zehntel bis einigen cm/sec[5]) eingehalten werden. Bei diesen Geschwindigkeiten zentriert sich die Kugel durch ihre Fallbewegung von selbst[6]).

---

[1]) Lawaczek, F., Z. Ver. dtsch. Ing. **63** (1919) 677. [2]) Bridgman, P. W., Proc. Am. Acad. Sci. **61** (1926) 56. [3]) Heinze, H., Diss. T. H. Berlin 1925. [4]) Lawaczek, F., D.R.P. 351890. [5]) Es war für uns von grossem Vorteil, dass die geringer werdende Spaltweite durch die abnehmende Zähigkeit soweit kompensiert wird, dass wir immer im geeigneten Geschwindigkeitsintervall bleiben konnten. [6]) Diese Selbstzentrierung ist wohl der wichtigste Faktor, ohne den eine Messung schwer denkbar wäre. Eine andere Möglichkeit ist von Höppler (Z. techn. Physik **14** (1933) 165) ausgenutzt worden, um der Kugel einen bestimmten Weg vorzuschreiben: die Schrägstellung des Rohres. Wir haben seiner Zeit dies auch versucht; aber wegen der etwas schwierigen Einordnung in unsere sonstige Versuchsmethodik und wegen der grossen Schwierigkeiten von der theoretischen Seite her haben wir sie wieder verlassen.

In jüngster Zeit hat der Fall von Kugeln in nur wenig weiteren Rohren auch eine umfassende theoretische Behandlung erfahren, so dass eine die Zähigkeitsmessung durch Kugelfall messende Methode absolute Werte liefern kann[1]). Für eine Auswertung unserer Messungen mit Hilfe der absoluten Formel sind die Masse von Rohr und Kugel nicht hinreichend genau bekannt[2]); auch entspricht der tatsächliche Kugelfall in unserem Zähigkeitsmesser nicht genau der der Formel zugrunde gelegten Bewegung[3]). So haben wir verzichtet, die Zähigkeitswerte als absolute zu erhalten und eine Ermittlung über eine Eichung vorgezogen.

Die Zähigkeit ist bei allen Fallkörperviscosimetern durch

$$\mu = k\,(d-\delta)/v \qquad (1)$$

(μ = dynamische Zähigkeit, d = Dichte des Fallkörpers, δ = Dichte der Flüssigkeit, v = Fallgeschwindigkeit)

gegeben. k hängt von der Spaltweite ab. Diese geht mit einer ziemlich hohen[2]) Potenz ein, die aber nur in einem gewissen Bereich der Spaltweite einen konstanten Wert hat; dieser muss natürlich gebraucht werden. — Wir gewinnen die Konstante durch Eichung mit Luft, deren Zähigkeit über einen grossen Temperaturbereich recht gut bekannt ist, und die — zufällig, aber das ist für uns wichtig gewesen — in dem Temperaturbereich, in dem wir gemessen haben, Zähigkeiten von der Grössenordnung unserer gemessenen hat.

3. Messung und Kontrolle der Fallgeschwindigkeit.

Zur Ermittlung der Fallgeschwindigkeit wurde die Zeit, die die Kugel zum Durchlaufen einer bestimmten Strecke benötigt, mit einer genauen Stoppuhr ($^1/_{20}$ Sekunde Zifferblatteilung) gemessen. Der Beginn der Messstrecke befand sich, um keine Fälschung durch die übrigens sehr rasch in die Endgeschwindigkeit übergehende Anfangsgeschwindigkeit zu erhalten, einige Zentimeter unterhalb der Kuppe

[1]) Duffing, G., Z. angew. Math. Mech. **13** (1933) 366. [2]) Da nach Duffing (loc. cit.) die 2·5te Potenz des Spaltes in die Formel eingeht, so müssen die Masse schon recht genau bekannt sein, da die Spaltweite als Differenz zweier grosser Grössen auftritt; man erzielt immerhin eine Genauigkeit von etwa 20%. [3]) Die Kugel zeigt während des Herabfallens Rotationen um eine gegen die Senkrechte leicht geneigte Achse. Augenscheinlich sind die hierbei auftretenden Scheerkräfte gering und annähernd immer im gleichen Betrag vorhanden, so dass hierdurch keine grösseren Unterschiede von Versuch zu Versuch entstehen. Duffing (World Petr. Congress London (1933)) erreicht die konachsiale Bewegung der Kugel durch Befestigung an einer Stange; das war in unserem Fall nicht möglich.

und war durch einen feinen, um den Thermostaten gelegten Draht markiert. Der Draht wurde auf das Fadenkreuz eines Kathetometers eingestellt und hiermit zugleich der Durchgang der Kugel beobachtet. Das Ende der Messstrecke ist das jeweilige Quecksilberniveau; die Ankunft der Kugel wird dort ebenfalls mit dem Kathetometer beobachtet; nach der genauen Einstellung auf das Quecksilberniveau ist dann sogleich die Messstrecke ablesbar. Zu jedem Messpunkt werden 10 bis 15 derartige Einzelmessungen unternommen. — Das Heben und Absinken der Kugel bewirken eine energische Durchmischung des Rohrinhaltes, die besonders in der Nähe des kritischen Punktes erforderlich ist[1]) und hierdurch völlig ausreichend geschieht.

Die aus einer Reihe von Messungen ermittelten reziproken Fallgeschwindigkeiten stimmten untereinander auf 0·5 bis 1·0% überein, selbst bei den kleinsten Fallzeiten von 1·8 Sekunden. Um festzustellen, mit welcher Genauigkeit wir so kurze Zeiten noch messen, haben wir eine Kontrolle mit einer photographischen Methode durchgeführt. Hierbei mussten auch etwa vorhandene Ungleichmässigkeiten der Fallgeschwindigkeit während des Gesamtvorganges bemerkt werden können, die allerdings nach unseren, über verschiedene Messstrecken ausgeführten Versuchen nicht wesentlich sein konnten.

Durch das vertikal stehende Fallrohr wurde ein paralleles Strahlenbündel geschickt, das dahinter auf ein mit konstanter Geschwindigkeit bewegtes, photographisches Papier fällt. Der Schatten, den die Kugel verursacht, erscheint nach der Entwicklung als weisser Streifen auf schwarzem Grunde. Als Lichtquelle diente eine starke Bogenlampe, deren Bogen im Brennpunkt einer grossen Bikonvexlinse brennt; die aus ihr annähernd parallel austretenden Strahlen fallen auf eine vertikal stehende Zylinderlinse, in deren Brennlinie das Fallrohr steht; die nunmehr wieder divergierenden Strahlen fallen auf eine zweite Zylinderlinse, in deren anderer Brennlinie sich die Ebene des photographischen Papiers befindet[2]). Dieses wurde auf eine mit etwa konstanter Geschwindigkeit sich drehende Trommel gespannt. — Die Zeitzeichen haben wir uns sehr einfach so erzeugt, dass wir die Bogenlampe mit Wechselstrom speisten und verschieden starke Kohlen

[1]) Schröer, E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 249. [2]) Wir verwendeten hierfür „Lupex, Extra-Hart", das uns durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Eggert von der I. G. Farbenindustrie Wolfen in dem für unsere Trommel passenden Format freundlichst bereitgestellt wurde. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aussprechen.

einsetzten. Dann erhält man im Wechsel der 50 Perioden 50 vertikale, abwechselnd helle und dunkle Streifen auf dem Papier als Untergrund für den schrägen, weissen „Fallstreifen" der Kugel[1][2]).

Die Aufnahmen haben folgendes ergeben:

1. Die Anlaufstrecke der Kugel, ehe sie konstante Endgeschwindigkeit annimmt, beträgt nicht mehr als 1 cm, selbst bei den fluidesten Zuständen, die untersucht wurden.

Da das Rohr an der halbkugeligen Abschmelzung etwas weiter ist, fällt sie in den ersten Augenblicken schneller, nimmt dann aber sehr bald die Endgeschwindigkeit an. Bei der oberen Marke, von der ab alle Messungen stattfanden, war sie jedenfalls immer erreicht.

2. Die einmal angenommene Endgeschwindigkeit ist im ganzen Rohr, bis das Quecksilber erreicht ist, konstant.

Es zeigt sich also keinerlei „Bodenwirkung". Damit ist die Benutzung verschieden langer Messstrecken einwandfrei und als Endpunkt der Messstrecke konnte immer der Quecksilbermeniscus dienen, um nicht zu kleine Fallzeiten zu erhalten.

3. Die subjektiven, mit der Stoppuhr gemessenen Geschwindigkeiten der Kugel stimmen mit den objektiven, auf dem Papier ausgemessenen praktisch vollkommen überein, trotzdem die gestoppten Zeiten im allgemeinen zwischen 2 und 4 Sekunden, in Einzelfällen bis zu 1·75 Sekunden herab betrugen.

4. Messergebnisse.

Die Berechnung der Zähigkeit des Äthyläthers aus den Messdaten erfolgte mit Hilfe von Gleichung (1), in der v aus den Messdaten: Fallhöhe und Fallzeit bekannt wird. k wird durch Eichung mit Luft gefunden; hierfür gilt entsprechend

$$\mu_{\text{Luft}} = k \cdot d/v_{\text{Luft}}\ ^{3}) \tag{2}$$

Durch Division folgt:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{Luft}}}{d} \cdot \frac{d - \delta}{v}. \tag{3}$$

μ_{Luft} wird für jede Temperatur den Messungen von Braune, Basch

[1]) Wir haben überdies einige Versuche gemacht, bei denen das Lichtzeichen durch ein Pendel mit Kontakt ausgelöst wurde. Die Ergebnisse in beiden Fällen waren natürlich absolut gleich. [2]) Mit Hilfe von Glimmlampen und Kondensatoren ist es leicht, sich Lichtzeichen von variabler Frequenz zu erzeugen. Über Einzelheiten und weitere Ausgestaltung dieser Methode werden wir gelegentlich an anderer Stelle berichten. [3]) δ_{Luft} kann hier gegen d vernachlässigt werden.

und WENTZEL[1]) entnommen; v_{Luft} wurde für eine Reihe von Temperaturen gemessen und ist dann aus der daraus sich ergebenden Eichkurve für alle Temperaturen zu entnehmen; d wird aus der bei Zimmertemperatur gemessenen Dichte der Stahlkugel (siehe Anm. 4, S. 181) und dem Ausdehnungskoeffizienten errechnet; δ ist ebenfalls für jeden Messpunkt direkt bestimmt durch den stets gemessenen Abstand des Quecksilbermeniscus von der Kuppe; v ist die für jeden Messpunkt bestimmte Fallgeschwindigkeit in Äther.

In den Tabellen 1 bis 9 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Am Kopf jeder Tabelle steht die Versuchstemperatur t in Grad C, darunter der Eichfaktor $\mu_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{Luft}}/d$ für diese Temperatur[2]).

Tabelle 1. $t = 184{\cdot}5°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000253 \cdot 3{\cdot}54/7{\cdot}535 = 1{\cdot}189 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
25·07	301	70	267	382
25·78	305	74	271	367
26·94	315	80	279	348
28·19	321	88	284	324
29·46	337	96	298	310
30·23	347	105	306	292
31·04	354	113	313	277
31·80	365	123	322	262
31·95	815	406	691	170
32·99	831	413	704	170
33·50	840	416	711	171
34·10	850	419	719	171
38·04	877	434	740	170
42·56	911	446	767	173
43·46	915	447	771	172
44·12	915	449	771	172
45·10	933	451	786	174
47·97	951	456	801	176
53·07	956	466	803	172
59·07	981	474	823	174
63·84	994	480	834	174
68·85	1015	484	851	176
72·07	1021	489	855	175

Tabelle 2. $t = 194{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000257 \cdot 3{\cdot}38/7{\cdot}532 = 1{\cdot}152 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
26·79	318	72·5	273	377
28·10	324	79	278	352
29·55	333	86·4	286	331
30·98	345	95	296	311
32·70	360	108	308	286
33·46	367	114	314	274
34·49	384	125	328	262
35·96	415	148	353	238
36·24	422	151	359	238
36·66	436	167	370	222
37·06	466	187	395	211
37·34	677	335	561	167
37·74	699	352	579	164
38·31	723	361	598	166
39·48	748	375	617	164
40·04	763	382	629	165
41·03	782	383	644	168
41·45	785	387	646	167
43·60	817	403	671	166
45·03	831	408	682	167
46·40	842	414	690	167
50·08	868	425	711	167
53·08	881	434	720	166
57·93	900	443	735	166
62·98	915	453	746	165
68·18	936	460	763	166
72·63	952	466	781	168

[1]) BRAUNE, BASCH und WENTZEL, Z. physik. Chem. (A) **137** (1928) 176. — Diese Werte sind sehr nahe dem Mittelwert der im LANDOLT-BÖRNSTEIN (Physik.-chem. Tabellen, 1. Erg.-Bd. 143, 2. Erg.-Bd. 138) angegebenen Daten verschiedener Autoren. [2]) In den Tabellen ist μ_{Luft} durch μ' und v_{Luft} durch v' abgekürzt.

Tabelle 3. $t = 195{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000257 \cdot 3{\cdot}37/7{\cdot}531$
$= 1{\cdot}150 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
36·72	430	157	365	232
37·30	452	178	382	215
37·71	523	228	438	192
38·21	673	331	560	169
38·89	712	351	588	167
39·86	733	366	602	164
41·94	771	387	633	164
43·92	801	405	656	162
46·02	824	409	675	165

Tabelle 4. $t = 196{\cdot}6°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000258 \cdot 3{\cdot}35/7{\cdot}531$
$= 1{\cdot}146 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
27·09	323	72·2	276	382
29·66	336	85	287	337
32·70	354	104	301	291
35·48	394	130	334	257
36·92	424	153	358	234
37·67	451	175	380	217
38·40	545	244	449	184
38·59	642	309	531	172
39·08	678	337	559	166
39·70	705	353	580	164
40·44	729	359	599	167
41·44	753	373	618	166
42·00	765	374	627	168
42·85	777	386	636	165
44·04	788	395	644	163
45·23	811	400	663	166
46·16	817	404	667	165
46·98	832	407	679	167

Tabelle 5. $t = 200°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000259 \cdot 3{\cdot}29/7{\cdot}500$
$= 1{\cdot}137 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
30·12	336	85	285	336
31·55	344	92	291	314
32·93	358	101	303	299
34·45	372	112	314	280
35·43	385	121	325	269
36·36	399	130	336	259
37·35	415	142	349	245
38·30	434	157	365	232
39·18	460	180	385	214
39·94	504	217	420	194
40·45	588	266	483	181
41·40	672	320	552	172
42·20	701	339	574	169
42·95	714	350	584	167
45·04	762	370	621	168
46·05	775	377	631	167
47·05	790	383	643	168
47·93	803	388	653	169
48·99	809	391	658	168
52·09	827	404	671	166
54·20	842	415	682	165
55·09	847	416	685	165
61·28	878	432	710	164
66·20	900	442	726	164
75·35	935	455	753	166

Tabelle 6. $t = 205°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000261 \cdot 3{\cdot}22/7{\cdot}529$
$= 1{\cdot}114 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
27·80	327	70·6	272	385
29·47	336	77·6	279	359
30·58	338	82·5	280	339
31·58	344	87	285	327
32·88	351	94·5	291	307
33·96	361	101	299	295
35·28	370	109	306	280
36·34	385	117	318	272
37·36	396	126	327	259
39·08	423	145	348	240
40·32	447	164	367	223
41·24	467	184	382	207
42·91	550	241	447	195
43·49	593	271	480	177
44·69	649	307	522	170
46·00	686	330	550	167
55·40	810	394	644	163
63·13	855	419	676	161
69·08	888	431	703	163
71·88	905	437	715	164

Tabelle 7. $t = 215°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000265 \cdot 3{\cdot}05/7{\cdot}526$
$= 1{\cdot}072 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
29·39	335	72	268	372
31·50	346	80·5	276	343
32·61	351	85	280	329
33·71	356	90	284	315
34·79	365	96	291	303
35·98	370	102	295	290
37·96	383	113	305	270
39·02	395	121	314	260
39·86	404	126	318	252
40·83	415	133	329	247
41·78	429	142	340	240
43·45	447	158	353	224
44·43	463	170	365	215
45·99	498	198	388	196
49·18	561	241	438	182
53·91	664	316	513	162
56·11	693	327	535	164
61·30	746	357	572	160
65·93	788	378	604	160
71·04	819	394	626	159
75·69	847	414	645	156

Tabelle 8. $t = 225°$.

$\mu' v'/d = 0{\cdot}000269 \cdot 2{\cdot}90/7{\cdot}524$
$= 1{\cdot}038 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
31·38	399	72·4	262	362
34·59	356	84	275	327
38·39	376	101	290	287
42·33	404	121	311	257
44·89	427	136	328	241
46·67	442	150	338	226
49·78	478	176	365	207
52·36	516	204	392	192
55·42	564	240	426	178
61·62	658	304	493	162
66·41	712	335	531	158
71·61	751	359	559	156

Tabelle 9.

$t = 235°$. $\mu' v'/d = 0{\cdot}000273 \cdot 2{\cdot}74/7{\cdot}522 = 0{\cdot}9959 \cdot 10^{-4}$.

P	$\frac{1}{v} \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^5$
32·53	345	72·1	256	355
36·92	363	87·3	269	308
41·51	387	106	286	269
46·61	421	131	310	237
51·55	468	161	343	213
56·35	513	199	374	188
61·62	580	244	420	172
65·94	633	281	457	163
71·12	682	312	490	157
75·71	720	335	517	154

Die erste Spalte enthält den angewandten Druck P in kg/cm², die zweite Spalte die reziproke Fallgeschwindigkeit in sec/cm, die dritte die Dichte des Äthers in g/cm³, die vierte die dynamische Zähigkeit in Poise und die fünfte die kinematische Zähigkeit ν nach der Definitionsgleichung

$$\nu = \mu/\delta. \tag{4}$$

5. Diskussion der Ergebnisse.

Die Fig. 1 zeigt die Isothermen der dynamischen Zähigkeit μ in Abhängigkeit vom Druck. Sie gleichen qualitativ den Kohlendioxydisothermen von PHILLIPS[1]).

Die Kurvenzüge erinnern an die Dichtedruckkurven; während sich diese jedoch nie schneiden, müssen es die Zähigkeitsdruckisothermen tun, da die Zähigkeit der Gase einen positiven, die der Flüssigkeiten einen negativen Temperaturkoeffizienten zeigen. In den unkorrigierten Kurven war der Schnittpunkt erreicht, die Korrektur

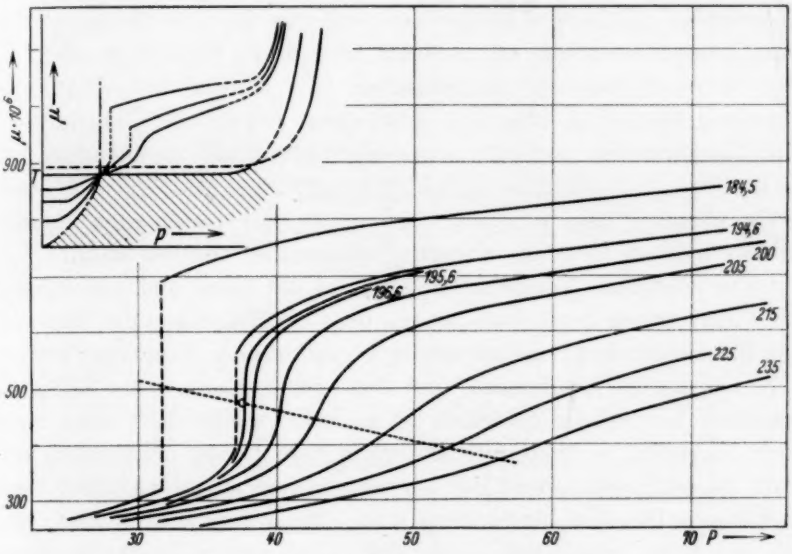

Fig. 1.

schob ihn jedoch in das nicht mehr überstrichene Gebiet. Wir schätzen, dass die Schnittpunkte alle ziemlich dicht beieinander, etwa bei 20 bis 25 kg/cm² liegen. Da wegen des augenscheinlich sehr spitzen Schnittwinkels die Schnittpunkte nach unserer Arbeitsweise doch nicht sehr genau hätten festgelegt werden können, andererseits die ungefähre Lage mit einiger Sicherheit abgeschätzt werden kann, haben wir von der experimentellen Verwirklichung im Augenblick Abstand genommen. (Im Nebenbild der Fig. 1 sind die Schnittverhältnisse bei vergrösserter Ordinate skizzenhaft dargestellt.) —

[1]) PHILLIPS, P., Proc. Roy. Soc. London (A) 87 (1912) 48.

Was die Zähigkeit anlangt, werden die Gase also schon vor ihrer Verflüssigung flüssigkeitsähnlich; zumindest wird hier der Flüssigkeitsmechanismus vorherrschend gegenüber dem Gasmechanismus[1]). Nach kleineren Drucken hin werden die Isothermen wegen des viel kleineren positiven Temperaturkoeffizienten der gasähnlichen Zustände viel dichter und immer mehr parallel werden. Bei geringen Drucken werden sie endlich abszissenparallel, wie es die kinetische Gastheorie verlangt, verlaufen.

Oberhalb der Schnittpunkte machen die Isothermen, soweit noch Verflüssigung eintritt, einen Sprung, die zu höheren als der kritischen Temperatur gehörenden Isothermen verlaufen dagegen stetig; im Umwandlungsgebiet zeigen sie zunächst noch einen starken Anstieg, der erst bei noch höheren Temperaturen sich allmählich verliert. Bei Drucken, wesentlich über dem kritischen, scheint die Zähigkeit für alle Temperaturen zunächst annähernd geradlinig zuzunehmen, wie es für flüssigkeitsähnliche Zustände zu erwarten ist. Die Neigungen dieser geraden Äste scheinen auch nicht sehr verschieden zu sein, so dass man sie in erster Näherung als parallel ansehen kann.

Der steigende Temperaturkoeffizient der Gase und der fallende der Flüssigkeiten muss dazu führen, dass die Neigungen des Gas- und des Flüssigkeitsastes immer geringer und damit ähnlicher werden, d. h. wir werden schliesslich eine Art „Boyle-Kurve" der Zähigkeit erreichen, bei der die Zähigkeit bis zu einer — vielleicht schon recht hoch liegenden — oberen Druckgrenze vom Druck unabhängig sein wird, da der Schnittpunkt der Isothermen nun ausserordentlich stark zu höheren Drucken hinwandern wird. Diese Temperatur wird, ganz roh geschätzt, zumindest noch 600° über unserer höchsten Messtemperatur liegen. Wir haben diesen Zustand in unserer Apparatur nicht verwirklichen können, aber wir haben die vermutliche Lage der Kurve in dem Seitenbild zu Fig. 1 einzuzeichnen versucht: Kurve vom Punkt T ausgehend. Es kann kein Zweifel sein, dass bei höheren Temperaturen bis zu Drucken über dem kritischen der gasartige Mechanismus herrschen und bei noch höheren Temperaturen sich zu immer höheren Drucken erstrecken muss (– – – Kurve).

Es lässt sich daraus weiter folgern, dass es ein Zähigkeitsgebiet geben muss (im Seitenbild schraffiert), das von der Materie unter keinen Umständen erreicht wird.

[1]) Bei sehr niedrigen Temperaturen wird dieser Übergang wohl im Sprung: Gas—Flüssigkeit liegen, siehe in der Nebenfigur die —·—·-Kurve.

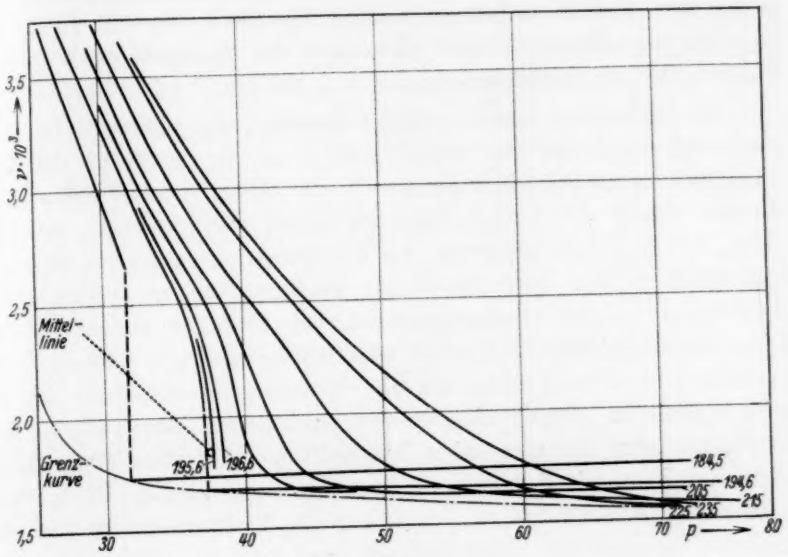
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
v·10³
Mittel-linie
Grenz-kurve
195,6
196,6
184,5
194,6
205
215
225
235
30
40
50
60
70
p
80

Fig. 2.

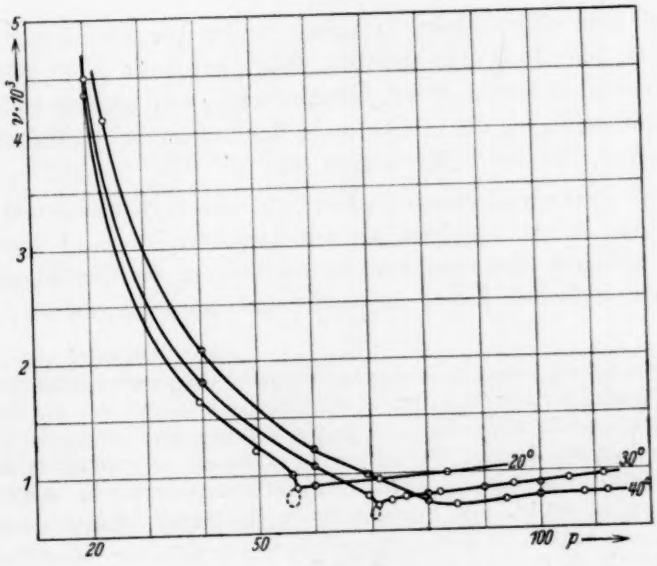
5
4
3
2
1
v·10³
20°
30°
40°
K
20
50
100
p

Fig. 3.

In Fig. 2 ist die kinematische Zähigkeit (Definitionsgleichung (4)) gegen den Druck aufgetragen, zum Vergleich dazu in Fig. 3 die Kurven von PHILLIPS. Der Charakter der Kurven ist in beiden Figuren ein verschiedener:

Die Isothermen zeigen, von der Gasseite, den niedrigen Drucken kommend einen ziemlich steilen Abfall, der in der Nähe der Verflüssigung eine Kleinigkeit geringer wird. Soweit noch Verflüssigung eintritt, macht die kinematische Zähigkeit einen Sprung, sie wird nicht, wie PHILLIPS vermutet, im Kondensationsgebiet für Gas und Flüssigkeit gleich. Vom Ende der Verflüssigung an verlaufen die Isothermen nahezu abszissenparallel, bei PHILLIPS steigen sie an. Diese Flüssigkeitsäste schneiden alle Isothermen von höherer Temperatur, andererseits schneiden alle Kondensationsäste alle die abszissenparallelen Flüssigkeitsäste von niedrigerer Temperatur[1]). Die Isothermen ohne Kondensation (oberhalb der kritischen Temperatur) verlaufen kontinuierlich mit um so sanfter gerundeten Übergängen zum abszissenparallelen Ast, je höher die Temperatur ist (bei den höchsten gemessenen Temperaturen erreichen wir noch nicht den tiefsten v-Wert, es ist aber trotzdem sicher, dass sie bei noch höheren Drucken in einen geraden Ast einmünden).

Bei sehr viel höheren Drucken werden die Isothermen wieder ansteigen, nämlich voraussichtlich dann, wenn die Kompressibilität wieder erheblich kleiner, flüssigkeitsähnlicher, wird und wir zu Materiezuständen gelangen, die wieder mehr den gewöhnlichen Flüssigkeiten entsprechen, für die dv/dp positiv ist.

Auch im $v-p$-Diagramm findet man eine (hyperbelartige) Grenzkurve, die linkerseits (von kleinen Drucken bis p_{krit}) durch alle Knicke gebildet wird und von da an sich an die Einbiegungen zu den asymptotischen Ästen der Isothermen anschmiegen wird.

---

[1]) Wie man es immer bei Systemen: Übergang einer unstetigen Kurve dieser Art in eine stetige findet (z. B. bei $p-v$-Isothermen), spiegelt sich das Verhalten, das die Unstetigkeit verursacht, noch in den nächsten über der letzten Unstetigkeitsstelle liegenden Kurven. So besitzen die Isothermen von 196·5° bis 215° zwei Wendepunkte. Dass diese immerhin schwache Erscheinung noch deutlich zum Erkennen gekommen ist, zeigt recht gut die Empfindlichkeit der Methode; andererseits kann man den Schluss ziehen, dass sich soweit, also bis etwa 215°, das „heterogene Gebiet" in die Gasphase fortsetzt; von etwa der gleichen Temperatur an zeigt der Kompressibilitätskoeffizient kein ausgesprochenes Maximum mehr (siehe Untersuchung III, S. 384).

In Fig. 4 ist die dynamische Zähigkeit gegen die Dichte aufgetragen. Frühere Autoren[1]) haben vermutet, dass die Zähigkeit eine alleinige Funktion der Dichte sei; dann muss diese Abtragung für das Wesen der Zähigkeit von besonderem Wert sein. Wir haben

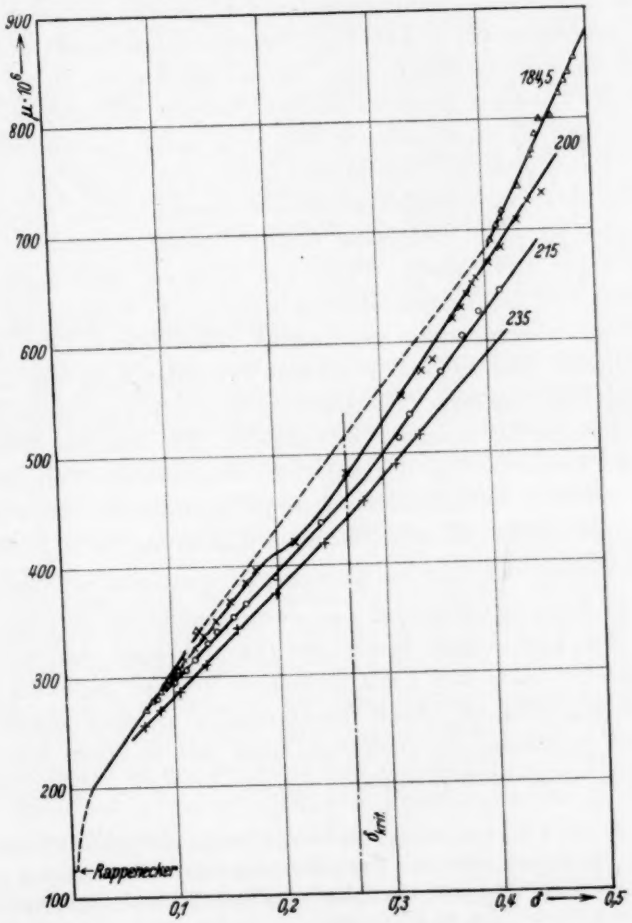

Fig. 4.

aus unserem Material nur einige Werte eingetragen, um die Übersichtlichkeit durch eine Häufung der Punkte nicht zu stören.

Man sieht: zweifellos ist die Zähigkeit durch die Dichte sehr viel mehr bestimmt als durch die Temperatur oder den Druck (wie

[1]) Siehe besonders PHILLIPS, loc. cit.

das übrigens auch bei anderen Eigenschaften der Materie der Fall ist[1])); aber die Annahme, dass sie eine alleinige Funktion der Dichte sei, ist nicht haltbar. Nur bei geringen Dichten ist $(\partial \mu / \partial T)_v$ etwa Null oder sehr gering; mit zunehmender Dichte streben die Isothermen augenscheinlich auseinander, d. h., es tritt ein mit wachsender Dichte zunehmender, negativer Temperaturkoeffizient auf[2]).

Für diese Erscheinung, dass die Zähigkeit einer, in ein konstant gehaltenes Volumen eingeschlossenen Materie mit steigender Temperatur abnimmt, lässt sich zur Zeit wohl keine bindende Erklärung geben. Die erwähnte Theorie von ANDRADE würde ein derartiges Verhalten zwar verständlich erscheinen lassen, allein, wie S. 180 besprochen, sind die Grundlagen dieser Theorie höchstens in modifizierter Form annehmbar. Wenn, was wir noch nicht sagen können, der Effekt nur bei polaren Stoffen auftritt, so vermag die mit der Temperatur abnehmende, gegenseitige Orientierung der Moleküle durch Dipole oder höhere Pole eine Verminderung der Zähigkeit wahrscheinlich machen. Hierfür würde auch sprechen, dass der Effekt ja immerhin zweiter Ordnung ist. Die mit der Temperatur erfolgende Verkleinerung des VAN DER WAALSschen Volumens b erscheint uns bei so verhältnismässig schon komplizierten Stoffen (hohe Abstossungsexponenten) zur alleinigen Erklärung nicht ausreichend.

Am Verlauf der Kurven ist zweierlei besonders interessant:

1. die Zusammensetzung aus zwei annähernd geraden Ästen: Der den gasförmigen Zuständen entsprechende Ast verläuft als geradlinige Funktion von δ mit geringerer Neigung gegen die δ-Achse als der Flüssigkeitsast. Auch dieser scheint im gemessenen Gebiet annähernd geradlinig zu verlaufen, aber mit steilerer Neigung als der zu den verdünnten Zuständen gehörende Ast[3]). Es ist aber aus-

[1]) So der Grad der Unordnung, oder besser gesagt, der gegenseitigen Ordnung; vgl. hierzu die bis zum kritischen Zustand durchgeführte Untersuchung von Ross D. SPANGLER: The cybotactic Condition of Ethyl Ether in the region of the critical point (Physic. Rev. **46** (1934) 698). [2]) Für grosse Dichten ist aus Messungen von BRIDGMAN (Proc. Am. Acad. **61** (1926) 56) bekannt, dass die Zähigkeit eine Funktion von v und T ist. — Bei sehr kleinen Dichten ist die Zähigkeit bekanntlich von der Dichte unabhängig; da bei diesen verdünnten Zuständen (Gase unter geringem Druck) der Temperaturkoeffizient positiv ist, so schneiden sich unsere Isothermen auch im $\mu - \delta$-Diagramm. Die Lage des oder der Schnittpunkte ist hier noch unsicherer zu beurteilen als vorher. [3]) In der Grösse des Neigungswinkels kann man wohl ein rohes Mass für die Abweichung vom idealen Mechanismus erblicken.

reichend Grund vorhanden, dass bei steigender Dichte der Flüssigkeitsast alsbald von der Geradlinigkeit abweichen wird, und zwar wird eine stärkere als proportionale Zunahme der Zähigkeit einsetzen.

2. das Übergangsgebiet:

Bei den Isothermen, die Kondensation zeigen, hängen die Äste nicht zusammen, es tritt ein um so grösserer Sprung ein, je tiefer die Temperatur liegt. Für die Isothermen oberhalb der kritischen tritt zunächst bis etwa zur Isotherme von 200° (bei den nicht gezeichneten desgleichen) in der Nähe der kritischen Dichte eine Ausbuchtung nach kleineren Zähigkeitswerten hin ein. Wir glauben, das diese reell ist; eine Deutung durch die Annahme, dass in diesem Temperaturdichtegebiet durch Aggregation grössere Teilchen mit infolgedessen geringerer Reibung vorhanden sind, möchten wir nur mit grosser Reserve aussprechen.

Viel wesentlicher ist, dass im gemessenen Gebiet die Richtungsänderungen in der Nähe der kritischen Dichte liegen, also der äussersten Verdünnung, bei der die Materie noch als Flüssigkeit auftritt. Es kann sein, dass hier ein wesentlicher Zusammenhang besteht; doch wird sich hier erst eine genauere Aussage machen lassen, wenn das Gebiet noch weiter erschlossen ist. Denn, wenn auch die nächsten Isothermen noch ähnlich wie die von 235° verlaufen werden, so ist doch zu beachten, dass diese immer flacher laufen werden, je höher die Temperatur gewählt wird. Dabei ist es noch nicht gesagt, ob die Gegend der Richtungsänderung nicht mit der Dichte wandern wird.

Macht man mit PHILLIPS die naheliegende Annahme, dass auch für die Zähigkeit ein Gesetz der geraden Mittellinie gilt, so folgt (vgl. die Konstruktionen in den Fig. 1 und 2) für die kritische dynamische Zähigkeit etwa $\mu = 0{\cdot}000475$ Poise und für die kritische kinematische Zähigkeit $\nu = 0{\cdot}00182$.

Anhang: Die Zähigkeit des Kohlendioxyds bei 20° C in Abhängigkeit vom Druck.

Wegen der Nichtübereinstimmung der am Äther gewonnenen Ergebnisse mit denen von PHILLIPS am Kohlendioxyd in bezug auf den Charakter der kinematischen Zähigkeitsdruckisothermen haben wir den Verlauf der Zähigkeit des Kohlendioxyds in Abhängigkeit vom Druck bei 20° C gemessen. Wenn sich bei einer Isotherme ein Verlauf wie beim Äther herausstellte, so war es sicher, dass die anderen

auch keinen anderen Charakter aufweisen würden. Wir haben, nachdem sich diese unsere Vermutung bestätigt hatte, es für überflüssig gehalten, das gesamte Isothermennetz auszumessen.

Die Apparatur haben wir zur Messung mit Kohlendioxyd etwas umgestalten müssen, da Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Das Duran-Glasrohr[1]) befand sich, diesmal hängend, in einem einfachen Thermostatenkasten, in dem durch zirkulierendes Wasser eine konstante Temperatur aufrecht erhalten wurde. In ihm befanden sich je zwei, gegenüberliegende, kleine Fenster, in Höhe der auf dem Rohr angebrachten zwei Fallmarken[2]). Das Fallrohr ist nach oben an eine zunächst kapillare[3]) Metallrohrleitung gekittet, die einerseits zu einem druckfesten Stahlzylinder von etwa 18 cm^3 Inhalt, andererseits zum Manometer und einem Hochdruckventil führt, das den Übergang zu der zur Herstellung und Reinigung des Kohlendioxyds dienenden Glasapparatur bildet. Rohrleitung und Stahlgefäss sind mit einer Heizwicklung umgeben, um den Druck über den Sättigungswert steigern zu können.

Um die Apparatur zu füllen, wurde sie zunächst sorgfältig ausgepumpt, dann das Stahlgefäss mit flüssiger Luft gekühlt, durch Öffnen des Hochdruckventils die Verbindung zum Vorratskolben mit dem reinen Kohlendioxyd hergestellt, wobei der Fortschritt der Füllung an einem Quecksilbermanometer verfolgt wurde (das Volumen des Kolbens und der Leitungen war bekannt). Ist genügend hineinkondensiert, so wird das Hochdruckventil geschlossen, die flüssige Luft vom Stahlgefäss entfernt; der Druck steigt nun bis zum Sättigungswert (von 20°).

Wir haben zunächst kleine Füllungen bis ganz dicht unter den Sättigungswert vorgenommen und die Zähigkeit der gasförmigen Zustände durch Ablassen kleiner Kohlendioxydmengen zum Vorratsgefäss gemessen. Dann haben wir im Stahlgefäss möglichst viel kondensiert und nun die Flüssigkeit unter Druck gemessen, wobei die verschiedenen Drucke durch Variation der Heizstromstärke eingestellt wurden.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 10; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher, t bedeutet die Fallzeit für

---

[1]) Es war ein etwas engeres: 4·00 mm; die Wandstärke war etwas grösser: 2·5 mm; die Kugel war die gleiche, die Geschwindigkeit lag wieder im geeigneten Bereich. [2]) Abstand voneinander: 11·7 cm. Wir haben hier im Gegensatz zu früher mit konstantem Fallweg gearbeitet. Dadurch wird die Auswertungsformel etwas einfacher:

$$\mu = k\,(d - \delta)\cdot t \quad (t = \text{Fallzeit}). \tag{5}$$

Wir eichten mit CO_2 und erhielten für $k = \dfrac{182\cdot 10^{-6}}{(7{\cdot}574 - 0{\cdot}001)\cdot 6{\cdot}80} = 3{\cdot}521\cdot 10^{-6}$. (Eichung mit Luft ergab $k = 3{\cdot}53\cdot 10^{-6}$.) [3]) Das kapillare Stück steckt nur zur Hälfte im Thermostaten; in ihm vollzieht sich der Wärmeübergang von der Thermostatentemperatur zur Temperatur des metallischen Apparaturteiles.

die konstant genommene Messstrecke. δ wird den Messungen von AMAGAT[1]) entnommen. Aus Gleichung (5) wird dann μ berechnet.

Tabelle 10.

P	t	δ	$\mu \cdot 10^6$	ν
1	5·55	0·00183	148	0·0808
6	5·72	0·013	152	0·0111
10·2	5·79	0·021	154	0·00733
14·5	5·90	0·029	157	0·00540
21·25	6·21	0·046	165	0·00358
32·9	6·90	0·073	182	0·00250
41·0	7·61	0·100	200	0·00200
49·0	8·35	0·131	219	0·00167
55·15	9·12	0·164	234	0·00145
63·9	29·7	0·790	709	0·000897
69·2	30·6	0·800	731	0·000913
73·8	31·1	0·810	740	0·000914
81·5	31·7	0·827	750	0·000907
86·5	32·1	0·838	761	0·000907
91·4	32·4	0·850	767	0·000902
95·6	32·9	0·857	777	0·000907
101·0	33·2	0·867	785	0·000905

Die dynamische Zähigkeit des gasförmigen Kohlendioxyds nimmt also mit dem Druck, insbesondere vor seinem Verflüssigungsdruck, erheblich stärker zu als bei PHILLIPS. Bei dem flüssigen Kohlendioxyd ist es dagegen gerade umgekehrt. Daraus ergibt sich, dass die kinematische Zähigkeit des flüssigen Kohlendioxyds bei uns nicht wie bei PHILLIPS mit dem Druck ansteigt, sondern konstant bleibt, wenigstens bis zu dem angewandten Druck von 100 kg/cm². Das zu zeigen, war der Zweck unserer Messungen am Kohlendioxyd.

Da auch PHILLIPS sorgfältig gereinigtes Kohlendioxyd benutzt hat, lässt sich schwer sagen, worauf die Nichtübereinstimmung seiner Ergebnisse mit den unsrigen beruht. Möglicherweise ist sie durch die bei den Strömungsmethoden ja recht erheblichen Korrekturen bedingt.

Die Arbeit wurde von 1931 bis 1933 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt; dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. BODENSTEIN, möchten wir für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel danken. Die Arbeit erfuhr ferner durch ein Sachstipendium der städtischen JAGOR-Stiftung erhebliche Förderung; dem Kuratorium der Stiftung sei auch an dieser Stelle für die Bewilligung des Stipendiums gedankt.

[1]) AMAGAT, Ann. Chim. Physique **29** (1893) 68.

Die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Anwendung von Elektroden zweiter Art.

Von

Anders Ringbom.

(Eingegangen am 28. 3. 35.)

Es wird die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei Anwendung von Elektroden zweiter Art entwickelt, und Ausdrücke für die Konzentration des fällenden Ions im Äquivalenzpunkt und im Wendepunkt der Potentialkurve abgeleitet. Für die Fälle, dass die beiden Bodenkörper zwei oder drei Ionen enthalten, sind bei verschiedenen Löslichkeitsprodukten die Konzentration sowie der Überschuss (bzw. der Unterschuss) an dem fällenden Ion beim Wendepunkt berechnet und in Tabellen zusammengestellt worden.

In der potentiometrischen Massanalyse sind Elektroden zweiter Art bisher nur ausnahmsweise verwendet worden. Die Möglichkeiten einer Ausnutzung dieser Anordnung sind nämlich ziemlich begrenzt, weil die beiden vorhandenen Bodenkörper verhältnismässig schwerlöslich sein müssen. Sind die Löslichkeiten nicht genügend klein, so wird der Potentialsprung nur flach, was die Erkennung der genauen Lage des Wendepunktes erschwert. Ausserdem kann der Umschlag zu früh oder zu spät eintreffen, da bekanntlich der Wendepunkt nur im Falle eines symmetrischen Reaktionsvorganges mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt.

Um die theoretische Anwendbarkeit verschiedener Elektroden zweiter Art beurteilen zu können, ist es nötig, den sich abspielenden Reaktionsverlauf näher zu analysieren. Kann man auf Grund einer solchen Analyse die Ionenkonzentrationen beim Äquivalenzpunkt und beim Wendepunkt berechnen, so ist damit für die Beurteilung einer Reihe von Umständen eine Grundlage gegeben. Es sei unter diesen Umständen besonders erwähnt der Titrierfehler, das Umschlagspotential, die Schärfe des Potentialsprunges sowie der Einfluss einiger sekundären Faktoren, vor allem derjenige der Acidität.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) hat der Verfasser die Titration einiger 2-wertigen Anionen mit Bleinitrat unter Verwendung einer Ferricyanid-Bleiferrocyanidelektrode beschrieben. Es wurde da-

[1]) Ringbom, Über die Anwendung des Bleinitrats für die fällungstitrimetrische Bestimmung einiger Anionen. Acta Academiae Aboensis 8 (1934) 5.

bei der theoretische Verlauf der Potentialkurve erörtert und Ausdrücke für die Ionenkonzentrationen im Äquivalenzpunkt und im Wendepunkt abgeleitet. Es mögen an dieser Stelle die allgemeinen Ausdrücke für Titrationen dieser Art entwickelt werden.

Wir nehmen an, ein Ion X sei durch Ausfällung mit dem Ion A zu bestimmen, und wir wollen die entstehende Verbindung mit $A_\mu X_\nu$ bezeichnen. Keines von den beiden Ionen sei elektromotorisch wirksam; die Verfolgung des Fällungsvorganges wird deshalb durch die Zugabe eines Bodenkörpers $A_m B_n$ ermöglicht, wobei das Elektrodenpotential von der Konzentration der B-Ionen abhängt. Ferner seien die folgenden Bezeichnungen eingeführt:

$$[A]^m [B]^n = L_1, \tag{1}$$

$$[A]^\mu [X]^\nu = L_2. \tag{2}$$

Das Potential ist durch die NERNSTsche Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{NF} \ln [B] \tag{3}$$

bestimmt, wo N die Anzahl der bei dem elektrochemischen Vorgang freigemachten Ladungen bedeutet. Unter Berücksichtigung der Gleichung (1) erhält man

$$E = E_0' - \frac{RT}{N'F} \ln [A]. \tag{4}$$

Der Zusammenhang zwischen N und N' ist durch die Gleichung

$$N' = \frac{n}{m} N \tag{5}$$

ausgedrückt.

Es sei zuerst der Ausdruck für die A-Ionenkonzentration im Äquivalenzpunkt angeführt. Es gilt hier

$$[A] = \frac{m}{n} B + \frac{\mu}{\nu} X. \tag{6}$$

Berücksichtigt man die Gleichungen (1) und (2), so wird

$$[A] - \frac{m}{n} \sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} - \frac{\mu}{\nu} \sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}} = 0. \tag{7}$$

Durch Auflösung dieser Gleichung lässt sich also die A-Ionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt berechnen.

Von grösserer Bedeutung bei potentiometrischen Titrationen ist aber die Kenntnis der Ionenkonzentration im Wendepunkt der Potentialkurve. Die Berechnung dieser Grösse geschieht am einfachsten in folgender Weise: Die A-Ionenkonzentration während einer Titration ist

$$[A] = y + \frac{m}{n} \sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} + \frac{\mu}{\nu} \sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}}. \tag{8}$$

Die zwei letzten Glieder geben die mit B und X äquivalente A-Menge an, y ist der bei der Titration variable Überschuss bzw. Unterschuss an A.

Wir differenzieren zunächst die Gleichung (4) nach y. Es ergibt sich:

$$\frac{dE}{dy} = \frac{C}{[A]} \frac{d[A]}{dy}, \tag{9}$$

wo C eine Konstante bedeutet. $d[A]/dy$ lässt sich aus der Gleichung (8) bestimmen, und man erhält

$$\frac{dE}{dy} = \frac{C}{[A] + \frac{m^2}{n^2} \sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} + \frac{\mu^2}{\nu^2} \sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}}}. \tag{10}$$

Um den Wendepunkt der Kurve zu bestimmen, bildet man den zweiten Differentialquotient d^2E/dy^2, und setzt ihn $=0$. Dann ist auch:

$$\frac{d}{d[A]} \left([A] + \frac{m^2}{n^2} \sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} + \frac{\mu^2}{\nu^2} \sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}}\right) = 0, \tag{11}$$

und es folgt:

$$[A] - \frac{m^3}{n^3} \sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} - \frac{\mu^3}{\nu^3} \sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}} = 0. \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (7) und (12) geht hervor, dass nur wenn $m=n$ und $\mu=\nu$ ist, der Wendepunkt mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt. Ist $m>n$ und $\mu \geqq \nu$, so gibt es beim Wendepunkt einen Überschuss an A in der Lösung, ist $m<n$ und $\mu \leqq \nu$, so ist ein Unterschuss an A vorhanden, und ist schliesslich $m>n$ aber $\mu<\mu$ oder umgekehrt, so hängen die Verhältnisse von den numerischen Werten der beiden Löslichkeitsprodukte ab.

Die Ausdrücke (7) und (12) führen meistens zu Gleichungen des dritten, vierten oder noch höheren Grades, und die Auflösung derselben ist somit nicht einfach. Im allgemeinen bestimmt man $[A]$ am leichtesten durch Probieren mit Annäherungswerten bei gegebenen Löslichkeitsprodukten. In der Praxis kommen nur selten Niederschläge vor, die mehr als drei Ionen enthalten. Es sei daher im folgenden die A-Ionenkonzentration beim Wendepunkt für verschiedene Löslichkeitsprodukte zwei- bis dreiioniger Salze ein für allemal berechnet. War der Niederschlag ein binäres Salz, so ist mit Löslichkeitsprodukten von 10^{-12} bis 10^{-7} gerechnet worden, lag ein ternäres Salz vor, so sind die Löslichkeitsprodukte von 10^{-15} bis 10^{-10} variiert worden. Der einfachste Fall, d. h. $m=n=\mu=\nu=1$, wird nicht angeführt. ($[A]$ wäre dann im Wendepunkt und im Äquivalenzpunkt $= \sqrt{L_1 + L_2}$.)

Die über der rechten Treppenlinie liegenden Werte sind nur von der Löslichkeit von $A_\mu X_\nu$ abhängig, die unter der linken Treppenlinie nur von der Löslichkeit von $A_m B_n$. Bei der Berechnung der zwischen den beiden Treppenlinien angeführten Werte sind die Löslichkeiten der beiden Bodenkörper berücksichtigt worden.

Tabelle 1.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].\qquad \mu = 1,\ \nu = 1;\ L_2 = [A][X].$

L_1	L_2					
	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
10^{-15}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2.

$m = 1,\ n = 1;\ L_1 = [A][B].\qquad \mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A]^2[X].$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-12}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-9}	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-8}	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-7}	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].\qquad \mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A]^2[X].$

L_2	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.$ $\mu = 1,\ \nu = 1;\ L_2 = [A][X].$

L_1	L_2					
	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
10^{-15}	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.

$m = 1,\ n = 1;\ L_1 = [A][B].$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L_2 = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-12}	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-9}	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-8}	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
10^{-7}	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L_2 = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-15}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.$ $\mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A]^2[X].$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L_2 = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$

Für die Berechnung des theoretischen Titrierfehlers muss man den Überschuss bzw. Unterschuss an Fällungsmitteln beim Wendepunkt kennen. Aus der Gleichung (8) ersieht man, dass dieser Überschuss gleich

$$y = [A] - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{L_1}{[A]^m}} - \frac{\mu}{\nu}\sqrt[\nu]{\frac{L_2}{[A]^\mu}} \qquad (13)$$

ist, wo für $[A]$ die in den obigen Tabellen angegebenen Ionenkonzentrationen einzuführen sind. In den Tabellen I bis VIII ist der in dieser Weise berechnete Überschuss an A-Ionen beim Wendepunkt für verschiedene Löslichkeitsprodukte angeführt. Nimmt der Überschuss negative Werte an, so ist selbstverständlich mit einem Unterschuss an Fällungsmittel zu rechnen. Die angegebenen Werte machen nicht Ansprüche auf volle Exaktheit, da eine sichere Angabe der zweiten Ziffer eine grössere Genauigkeit der in den Tabellen 1 bis 8 berechneten $[A]$-Werte erforderte. Für die meisten in Frage kommenden Berechnungen dürfte jedoch die Genauigkeit zureichend sein. Es kommt im allgemeinen ja hauptsächlich auf eine exakte Feststellung der ersten Ziffer an.

Tabelle I.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].\qquad \mu = 1,\ \nu = 1;\ L_2 = [A][X].$

L_1	L_2					
	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
10^{-15}	$+1{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$+0{\cdot}5\cdot10^{-5}$	—	—
10^{-14}	$+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}1\cdot10^{-5}$	$+2{\cdot}3\cdot10^{-5}$	—	—
10^{-13}	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+6{\cdot}9\cdot10^{-5}$	$+6{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}8\cdot10^{-5}$	—
10^{-12}	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+0{\cdot}5\cdot10^{-4}$
10^{-11}	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}1\cdot10^{-4}$	$+2{\cdot}3\cdot10^{-4}$
10^{-10}	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+6{\cdot}9\cdot10^{-4}$	$+6{\cdot}5\cdot10^{-4}$

Tabelle II.

$m = 1,\ n = 1;\ L_1 = [A][B].\qquad \mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A]^2[X].$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-12}	$+1{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-11}	$+1{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-10}	$+1{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}1\cdot10^{-5}$	$+6{\cdot}9\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-9}	$+0{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+2{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$+6{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-8}	—	—	$+3{\cdot}8\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}1\cdot10^{-4}$	$+6{\cdot}9\cdot10^{-4}$
10^{-7}	—	—	—	$+0{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+2{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+6{\cdot}5\cdot10^{-4}$

Tabelle III.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].\qquad \mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A^2][X].$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$+1{\cdot}9\cdot10^{-5}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-14}	$+3{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$+4{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-13}	$+7{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$+7{\cdot}2\cdot10^{-5}$	$+8{\cdot}8\cdot10^{-5}$	$+1{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-12}	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$+1{\cdot}9\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$
10^{-11}	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+3{\cdot}3\cdot10^{-4}$	$+4{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}2\cdot10^{-4}$
10^{-10}	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}0\cdot10^{-4}$	$+7{\cdot}2\cdot10^{-4}$	$+8{\cdot}8\cdot10^{-4}$

Tabelle IV.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.\qquad \mu = 1,\ \nu = 1;\ L_2 = [A][X].$

L_1	L_2					
	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
10^{-15}	$-0{\cdot}7\cdot10^{-5}$	$-0{\cdot}6\cdot10^{-5}$	$-0{\cdot}3\cdot10^{-5}$	—	—	—
10^{-14}	$-1{\cdot}6\cdot10^{-5}$	$-1{\cdot}4\cdot10^{-5}$	$-1{\cdot}1\cdot10^{-5}$	$-0{\cdot}6\cdot10^{-5}$	—	—
10^{-13}	$-3{\cdot}4\cdot10^{-5}$	$-3{\cdot}4\cdot10^{-5}$	$-3{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$-2{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$-1{\cdot}6\cdot10^{-5}$	—
10^{-12}	$-7{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$-7{\cdot}5\cdot10^{-5}$	$-7{\cdot}3\cdot10^{-5}$	$-5{\cdot}9\cdot10^{-5}$	$-4{\cdot}0\cdot10^{-5}$	$-2{\cdot}0\cdot10^{-5}$
10^{-11}	$-1{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$-1{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$-1{\cdot}6\cdot10^{-4}$	$-1{\cdot}5\cdot10^{-4}$	$-1{\cdot}1\cdot10^{-4}$	$-0{\cdot}6\cdot10^{-4}$
10^{-10}	$-3{\cdot}4\cdot10^{-4}$	$-3{\cdot}4\cdot10^{-4}$	$-3{\cdot}4\cdot10^{-4}$	$-3{\cdot}4\cdot10^{-4}$	$-2{\cdot}9\cdot10^{-4}$	$-2{\cdot}1\cdot10^{-4}$

Tabelle V.

$m = 1,\ n = 1;\ L = [A][B].$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-12}	$-0{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$-0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$-0{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-7{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-9}	—	$-0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-8}	—	—	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$
10^{-7}	—	—	—	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$+6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VI.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L_2 = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$-1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$-7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$-8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$-5{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-9{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$-7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-9{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$-4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$-4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$-5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VII.

$m = 1,\ n = 2;\ L_1 = [A][B]^2.$ $\mu = 2,\ \nu = 1;\ L_2 = [A]^2[X].$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$+1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$+3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$+6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$+0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$+2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$+6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$+5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$-6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$+2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$+6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-0{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$+0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$+2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$+6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$+1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VIII.

$m = 2,\ n = 1;\ L_1 = [A]^2[B].$ $\mu = 1,\ \nu = 2;\ L_2 = [A][X]^2.$

L_1	L_2					
	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
10^{-15}	$+1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$+0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-14}	$+3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$+2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$+1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-13}	$+6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$+6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$+5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$-2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$-0{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$-2{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$
10^{-12}	$+1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$+1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$+1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$+1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$-0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$-1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
10^{-11}	$+3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$+3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$+2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$+1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
10^{-10}	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$+7{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$+6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$+6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$+5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$

Der Titrierfehler lässt sich aus den y-Werten der obigen Tabellen nach der Gleichung

$$T \cdot F = \frac{y}{V} \frac{v}{m} \cdot 100\,\% \qquad (14)$$

berechnen. v ist das Volumen der Lösung beim Umschlagspunkt; der Verbrauch an Fällungsmittel beträgt V cm^3 einer in bezug auf A-Ionen m molaren Lösung.

Es mag zum Schluss bemerkt werden, dass die abgeleiteten Ausdrücke und Tabellenwerte besonders für Überschlagsrechnungen bei der Prüfung verschiedener Elektrodenkombinationen von Nutzen sind. Bei exakten Berechnungen von Titrierfehlern und dergleichen, ist aber selbstverständlich eine gewisse Vorsicht nötig. Es können in der Praxis verschiedene Faktoren, z. B. Hydrolyse, Adsorption und Neutralsalzwirkung das Resultat leicht beeinträchtigen. Auch die Schätzung des Einflusses dieser Faktoren kann jedoch durch die obigen Rechnungen erleichtert werden[1]).

[1]) Vgl. die oben zitierte Arbeit (Acta Academiae Aboensis 8, 5) sowie den folgenden Aufsatz.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Akademie.

Über einige potentiometrische Titrationen mit Elektroden zweiter Art.

Von
Anders Ringbom.

(Eingegangen am 28. 3. 35.)

Die potentiometrische Titration von Jodat mit Bleinitrat unter Verwendung einer Ferricyanid-Bleiferrocyanidelektrode und die Titration von Calcium mit Natriumoxalat unter Verwendung einer Silber-Silberoxalatelektrode werden beschrieben. Die Gültigkeit der im vorhergehenden Aufsatz abgeleiteten Ausdrücke ist dabei zum Teil einer Prüfung unterzogen.

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) ist die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Benutzung sogenannter Elektroden zweiter Art entwickelt worden. Es sei an dieser Stelle über einige Versuche berichtet, welche die Verwendungsmöglichkeiten der betreffenden Titrationsmethoden sowie die Anwendung der in dem erwähnten Aufsatz berechneten Tabellen veranschaulichen.

1. Die Titration von Jodat mit Bleinitrat.

Im Anschluss an eine frühere Arbeit[2]) über die Titration einer Reihe zweiwertiger Anionen mit Bleinitrat unter Verwendung einer Ferricyanid-Bleiferrocyanidelektrode gelangte auch die Bestimmung von Jodaten zur Ausführung. Die Resultate werden hier angeführt, obwohl die Methode neben den vorhandenen guten chemisch-titrimetrischen Methoden wahrscheinlich nur geringe praktische Bedeutung hat. Die Elektrode bei dieser Bestimmung ist vom Typus $A_2B|AX_2$, d. h. die Bleiionenkonzentration und der Bleiüberschuss im Wendepunkt sind den Tabellen 8 und VIII des vorigen Aufsatzes zu entnehmen. Aus der Tabelle VIII geht hervor, dass, je nach den numerischen Werten der beiden Löslichkeitsprodukte, der Äquivalenzpunkt entweder bei einem Überschuss oder einem Unterschuss an Fällungsmittel liegen kann.

Für die Beurteilung der theoretischen Verhältnisse ist also die Kenntnis der beiden Konzentrationslöslichkeitsprodukte nötig. Die Löslichkeit des Bleiferrocyanids ist früher vom Verfasser[2]) bei verschiedenem Neutralsalzgehalt bestimmt worden. Das Löslichkeitsprodukt von Bleijodat ist nach Geilmann und Höltje[3]) $3 \cdot 10^{-13}$.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 198. [2]) Ringbom, Acta Academiae Aboensis **8** (1934) 5. [3]) Geilmann und Höltje, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926) 59.

Da bei Anwesenheit von Neutralsalzen eine merkbare Löslichkeitserhöhung zu erwarten ist, wurde die Löslichkeit in Kaliumnitratlösungen verschiedener Konzentration nach GEILMANN und HÖLTJE bestimmt. D. h. eine reine oder eine wenig KJO_3 enthaltende Kaliumnitratlösung wurde durch Schütteln mit Bleijodat gesättigt und die Jodatkonzentration jodometrisch durch Titration mit einer 0·01 norm. Natriumthiosulfatlösung ermittelt. Die bei etwa 20° erhaltenen Konstanten sind unten nebst den früher bestimmten Löslichkeitsprodukten von Bleiferrocyanid angeführt.

Lösung	$L_{Pb_2Fe(CN)_6}$	$L_{Pb(JO_3)_2}$
Wasser	$10^{-16\cdot9}$	$10^{-12\cdot5}$
0·05 norm. KNO_3	$10^{-14\cdot5}$	$10^{-11\cdot7}$
0·1 „ KNO_3	$10^{-14\cdot2}$	$10^{-11\cdot5}$
1 „ KNO_3	$10^{-11\cdot2}$	$10^{-10\cdot4}$

Theoretisch ist der Reaktionsverlauf bei der Titration einer ferrocyanid- und jodathaltigen Lösung — z. B. in einer Konzentration $[JO_3^-]=[Fe(CN)_6^{4-}]=10^{-2}\,m$ — der folgende ($L_1=10^{-15}$, $L_2=10^{-12}$): Zuerst fällt das Bleijodat aus bis $[JO_3^-]$ beinahe 10^{-3} geworden ist. Der dann entstehende Niederschlag besteht hauptsächlich aus Bleiferrocyanid; die quantitative Ferrocyanidausfällung ($[Fe(CN)_6^{4-}]=10^{-5}$) entspricht einer Jodatkonzentration von $10^{-3\cdot5}$. Bei weiterer Zufuhr von Bleinitrat fällt das übrige Bleijodat aus. Führt man zu Beginn der Titration festes Bleiferrocyanid zu, so setzt die Reaktion $Pb_2Fe(CN)_6+4\,KJO_3=K_4Fe(CN)_6+2\,Pb(JO_3)_2$ ein.

Im folgenden sind einige Titrationen wiedergegeben, welche über die Durchführbarkeit der fraglichen Titrationsmethode Auskunft geben. Als Elektrode diente ein Platinblech, das mit frisch gefälltem Bleiferrocyanid bedeckt war. Die Bleiferrocyanidaufschlämmung wurde durch potentiometrische Ausfällung einer 0·1 mol. $Pb(NO_3)_2$-Lösung mit 0·05 mol. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (enthaltend 1 g $K_3Fe(CN)_6$/Liter) bereitet. Die Versuchslösung wurde mit der Normalkalomelelektrode durch einen mit 1 norm. KNO_3 gefüllten elektrolytischen Stromschlüssel vereinigt. Die Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe eines TRÉNEL-Potentiometers. Die Titrationen geschahen bei Zimmertemperatur unter mechanischer Umrührung. Die Tabellen geben die cm³ zugesetzten 0·1 mol. $Pb(NO_3)_2$, die Spannung E in mV gegen die Normalelektrode und deren Änderung.

Versuch 1. 49·90 cm³ 0·1 mol. KJO_3 + 25 cm³ H_2O + 1 cm³ $Pb_2Fe(CN)_6$-Aufschlämmung.

cm³	E	ΔE
24·37	123	
		5
24·47	128	
		7·5
24·57	135·5	
		16·5
24·67	152	
		30
24·77	182	
		40
24·87	222	
		32
24·97	254	
		19
25·07	273	
		11
25·17	284	

Resultat: 24·83 cm³. Theoretisch: 24·95 cm³. Fehler: −0·48%.

Versuch 2. 1·0935 g KJO_3 + 75 cm³ H_2O + 1 cm³ 0·1 mol. $K_3Fe(CN)_6$ + 1 cm³ $Pb_2Fe(CN)_6$-Aufschlämmung.

cm³	E	ΔE
24·85	212	
		6·5
24·95	218·5	
		14·5
25·05	233	
		17
25·15	250	
		26·5
25·25	276·5	
		40·5
25·35	317	
		45
25·45	362	
		30
25·55	392	
		20
25·65	412	

Resultat: 25·38 cm³. Theoretisch: 25·55 cm³. Fehler: −0·67%.

Versuch 3. 1·0460 g KJO_3 + 225 cm³ H_2O + 1 cm³ 0·1 mol. $K_3Fe(CN_6)$ + 2 cm³ $Pb_2Fe(CN)_6$-Aufschlämmung.

cm³	E	ΔE
0	232	
		8·5
23·92	346	
		10·9
24·02	354·5	
		12·0
24·12	365·4	
		12·8
24·22	377·4	
		12·3
24·32	390·2	
		10·0
24·42	402·5	
		8·0
24·52	412·5	
24·62	420·5	

Resultat: 24·28 cm³. Theoretisch: 24·44 cm³. Fehler: −0·67%.

Versuch 4. 24·95 cm³ 0·1 mol. KJO_3 + 210 cm³ H_2O + 1 cm³ $Pb_2Fe(CN)_6$-Aufschlämmung.

cm³	E	ΔE
11·97	190·5	
		6·5
12·07	197·0	
		11·5
12·17	208·5	
		16·0
12·27	224·5	
		16·5
12·37	241·0	
		15·0
12·47	256·0	
		12·5
12·57	268·5	
		11·0
12·67	279·5	
		8·5
12·77	288	

Resultat: 12·30 cm³. Theoretisch: 12·47 cm³. Fehler: −1·3%.

Versuch 5. 1·0660 g KJO_3 + 75 cm³ H_2O + 4·5 g KNO_3 + 1 cm³ 0·1 mol. $K_3Fe(CN)_6$ + 1 cm³ $Pb_2Fe(CN)_6$-Aufschlämmung.

cm³	E	ΔE
24·20	275·5	
		11·5
24·30	287	
		13
24·40	300	
		20
24·50	320	
		22·5
24·60	342·5	
		23
24·70	365·5	
		19·5
24·80	385	
		16
24·90	401	
		12
25·00	413	

Resultat: 24·61 cm³. Theoretisch: 24·91 cm³. Fehler: −1·2%.

Der Wendepunkt ist nach dem zwar theoretisch nicht ganz exakten Verfahren der zweiten Differenzbildung[1]) bestimmt worden. Das Potential rückte im Anfang der Titration schnell nach der negativen Seite hin, was wohl seine Ursache in der oben beschriebenen Umsetzung zwischen Kaliumjodat und Bleiferrocyanid hat. Nahe dem Äquivalenzpunkt wurde das Potential schon nach einigen Minuten annähernd konstant, obwohl in einigen Versuchen — besonders bei höheren Konzentrationen und grossem Neutralsalzgehalt — eine Neigung des Potentials zur Verschiebung nach positiveren Werten beobachtet wurde. Eine Oxydation des Ferrocyanids durch Jodat scheint jedoch nicht in neutraler Lösung stattzufinden; auch nach langwierigem Stehen war freies Jod nicht nachzuweisen.

Will man die theoretischen Titrierfehler berechnen, so ist es mit Hilfe der Tabelle VIII und der Gleichung (14) des vorigen Aufsatzes möglich. Das Ergebnis ist in der untenstehenden Tabelle wiedergegeben.

Versuch	Ionenstärke	$L_{Pb_2Fe(CN_6)}$	$L_{Pb(JO_3)_2}$	y	Titrierfehler in %	
					ber.	gef.
1	0·05	$10^{-14·5}$	$10^{-11·7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	— 0·36	— 0·48
2	0·05	$10^{-14·5}$	$10^{-11·7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	— 0·36	— 0·67
3	0·02	$10^{-14·9}$	$10^{-11·9}$	$7 \cdot 10^{-5}$	— 0·70	— 0·67
4	0·01	$10^{-15·1}$	$10^{-12·1}$	$6 \cdot 10^{-5}$	— 1·2	— 1·3
5	0·50	$10^{-12·5}$	$10^{-11·0}$	$4 \cdot 10^{-5}$	— 0·16	— 1·2

Wie ersichtlich, stimmen die erhaltenen Fehler mit den theoretischen bei den Versuchen 1 bis 4 wenigstens annähernd überein. Bei grösserem Salzgehalt (Versuch 5) ist aber eine Übereinstimmung nicht vorhanden. Wahrscheinlich steht diese Abweichung im Zusammenhang mit der soeben beschriebenen Inkonstanz des Potentials. Überhaupt können in Gegenwart von grossen Salzmengen leicht Unregelmässigkeiten bei potentiometrischen Fällungstitrationen entstehen, und eine endgültige Potentialeinstellung ist oft schwer zu erhalten. Auch die Schärfe des Sprunges wird infolge der hohen Ionenstärke erheblich vermindert.

2. Die Titration von Calcium mit Natriumoxalat.

Für die potentiometrische Bestimmung von Calcium ist folgende Anordnung denkbar: Die Versuchslösung wird mit etwas festem

[1]) Hahn und Weiler, Z. analyt. Ch. **69** (1926) 417.

Silberoxalat versetzt, und eine Silberelektrode wird in die Lösung eingetaucht. Das gemessene Potential ist von der Oxalationenkonzentration abhängig, und es entsteht somit bei Ausfällungen von Metalloxalaten ein Sprung etwa beim Äquivalenzpunkt.

Die Methode bietet Interesse vor allem, weil es bisher keine direkte potentiometrische Bestimmungsmethode von Calcium gibt. Im ersten Augenblick schienen jedoch die Aussichten für das Gelingen dieser Methode recht klein zu sein. Nach früheren Angaben[1]) verläuft nämlich die Potentialkurve bei der Ausfällung von Oxalaten mit Silbernitrat so flach, dass keine Unstetigkeit beim Äquivalenzpunkt entsteht, und selbstverständlich kann der Sprung bei gleichzeitiger Ausfällung von Calcium unter keinen Umständen grösser sein. Andererseits sind aber die Silberpotentiale im allgemeinen sehr gut reproduzierbar, eine grössere Adsorptionswirkung ist auch nicht zu erwarten, und ferner ist das Löslichkeitsprodukt des Silberoxalates so klein, dass ein merkbarer Sprung — wenn auch nicht sehr gross — wahrscheinlich ist. Zu bemerken ist auch, dass, wenn gut definierte Potentiale vorliegen, eine Bestimmung auch im Falle eines verhältnismässig kleinen Sprunges möglich ist. Nur muss man dabei, wenn die betreffende Reaktion unsymmetrisch ist, den theoretischen Titrierfehler berücksichtigen.

Es wurde zunächst, um die Bedingungen für eine Calciumtitration klarzulegen, der Potentialverlauf bei der Titration von Silbernitrat mit 0·1 mol. Natriumoxalat bestimmt. Das Ergebnis ist unten wiedergegeben. Die benutzte Silberelektrode war aus cyankalischer Silberlösung versilbert, und sodann nach gutem Waschen durch kurze anodische Behandlung in natriumoxalathaltiger Lösung mit Silber-

Versuch 6. 50·00 cm³ 0·09980 mol. $AgNO_3$ + 25 cm³ H_2O.

cm³	E	ΔE
0	446	
23·78	375·3	4·2
23·98	371·1	4·8
24·18	366·3	6·4
24·38	359·9	7·7
24·58	352·2	13·2
24·78	339·0	10·4
24·98	328·6	8·1
25·18	320·5	5·4
25·38	315·1	

Resultat: 24·71 cm³. Theoretisch: 24·95 cm³. Fehler: −0·96%.

[1]) Vgl. Müller, Die elektrometrische Massanalyse. 5. Aufl. 1932. S. 159.

oxalat bedeckt. Der elektrolytische Stromschlüssel war mit 1 norm. KNO_3 gefüllt.

Wie ersichtlich ist der Sprung, obwohl klein, deutlich erkennbar, findet aber um etwa 1 % zu früh statt. Theoretisch ist auch zu erwarten, dass beim Wendepunkt ein Überschuss an Silberionen vorhanden ist, und der Titrierfehler kann nach der folgenden Gleichung[1]) berechnet werden:

$$T \cdot F = \frac{0{\cdot}75\, v \sqrt[3]{L}}{V m} \cdot 100\,\%.$$

v bedeutet das Volumen im Wendepunkt, die verbrauchte Oxalatmenge beträgt V cm³ der Molarität m.

Das Löslichkeitsprodukt von Silberoxalat ist früher konduktometrisch von Kohlrausch[2]) und Böttger[3]) sowie potentiometrisch von Schäfer und Abegg[4]) bestimmt worden. Bei 20° ist dabei etwa $6 \cdot 10^{-12}$, bei 25° etwa $1 \cdot 10^{-11}$ erhalten worden. Die Gegenwart von Neutralsalzen erhöht aber die Löslichkeit erheblich. Eine potentiometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes einer Lösung, die 0·05 mol. in bezug auf $NaNO_3$ war — d. h. etwa dieselbe Ionenstärke wie der oben angeführte Versuch 6 hatte —, ergab bei etwa 20° den Wert $10^{-10{\cdot}7}$. Führt man diesen Wert in die obige Gleichung ein, so wird der Titrierfehler −0·82 % in verhältnismässig guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert.

Wenn man die Silber-Silberoxalatelektrode für die Ausfällung zweiwertiger Metallionen mit Natriumoxalat verwendet, so ist der Verlauf der Potentialkurve von der Löslichkeit des betreffenden Metalloxalats abhängig. Ist sie sehr klein, so fällt zunächst das betreffende Oxalat und erst danach das Silberoxalat aus. Sowohl der Potentialsprung wie der Titrierfehler werden demzufolge ganz dieselben wie bei der Titration von Silber allein. Ein Blick auf die Tabelle IV des vorhergehenden Aufsatzes zeigt, dass — unter Voraussetzung, dass $L_{Ag_2C_2O_4} = 10^{-11}$ ist — der Potentialverlauf der oben beschriebene ist, wenn das Löslichkeitsprodukt des fraglichen Oxalats $< 10^{-9}$ ist. Ist es aber $> 10^{-9}$, so wird der Unterschuss an Oxalationen beim Wendepunkt — und folglich auch der Titrierfehler — kleiner, während andererseits der Potentialsprung flacher wird.

---

[1]) Kolthoff und Furman, Potentiometric Titrations 2. Aufl. 1931. S. 22.
[2]) Kohlrausch, Z. physik. Chem. **64** (1908) 166. [3]) Böttger, Z. physik. Chem. **46** (1903) 602. [4]) Schäfer und Abegg, Z. anorg. allg. Chem. **45** (1905) 307.

Die ausgeführten Versuche, das Calcium potentiometrisch zu bestimmen, ergaben, dass die Methode bei nicht zu grosser Verdünnung und bei mässigem Salzgehalt gut möglich ist, obwohl die Genauigkeit wegen des flachen Sprunges nicht besonders gross ist. Der Unterschuss an Oxalat ist in Übereinstimmung mit der Theorie kleiner als bei der Titration von Silber allein, aber eine genaue Übereinstimmung mit dem berechneten Fehler ist schwer zu bestätigen, weil die Lage des Wendepunktes nur mit einer Genauigkeit festgestellt werden kann, die kaum grösser als der theoretische Fehler ist. Bei schnellem Titrieren wurde der Wendepunkt sogar bei einem kleinen Überschuss an Oxalat gefunden, wartete man aber auf die Einstellung des Potentials längere Zeit, so trat der Wendepunkt — trotzdem das Potential sich hierdurch nur wenige Millivolt änderte — gemäss der Theorie bei einem kleinen Unterschuss an Oxalat auf.

In den folgenden Tabellen sind einige Titrationen bei verschiedenen Verdünnungen und Neutralsalzgehalten wiedergegeben. Beim Versuch 7 wurden die Potentiale in der Gegend des Umschlagspunktes erst nach etwa 10 bis 15 Minuten abgelesen, in den übrigen Versuchen geschah die Ablesung nach nur kurzem Warten. Wollte man den theoretischen Titrierfehler berechnen, so ist dies mit Hilfe der oben besprochenen Tabelle IV möglich. Das Löslichkeitsprodukt von CaC_2O_4 in Wasser L_0 ist nach KOHLRAUSCH etwa $10^{-8{\cdot}7}$. In salzhaltiger Lösung gilt

$$L = L_0/f^2,$$

wo f der Aktivitätskoeffizient des Calciumoxalats bei vorhandener Ionenstärke ist. Man kann aus den bekannten Aktivitätskoeffizienten gleichartiger Salze schliessen, dass bei einer Ionenstärke von 0·05 bis 0·06 $f = 0{\cdot}35$ bis 0·45 und folglich das Löslichkeitsprodukt etwa $10^{-7{\cdot}8}$ beträgt. Der entsprechende Unterschuss an Oxalat ist nach der Tabelle IV etwa $1 \cdot 10^{-4}$ und der theoretische Titrierfehler beim Versuch 7 somit etwa $-0{\cdot}3\,\%$. Da dieser Fehler nur klein ist, und, wie eben erwähnt, auch Fehler in entgegengesetzter Richtung entstehen können, so ist im allgemeinen eine Berücksichtigung desselben zwecklos.

Das Umschlagspotential liegt bei den vorliegenden Titrationen im allgemeinen etwa bei $+335$ mV. Theoretisch kann man das Potential beim Wendepunkt nach der Tabelle 4 des vorigen Aufsatzes berechnen. Die Oxalatkonzentration ($L_1 = 10^{-10{\cdot}7}$, $L_2 = 10^{-7{\cdot}8}$) ist etwa $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ und folglich die Silberionenkonzentration $= 10^{-3{\cdot}45}$.

Das Normalpotential des Silbers in bezug auf die Normalkalomelelektrode ist $+526$ mV und das Umschlagspotential somit:

$$E = 526 + 58 \log 10^{-3{\cdot}45} = +326 \text{ mV}$$

in annähernder Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert.

Die benutzte Elektrode war wieder mit Silberoxalat durch anodisches Behandeln in oxalathaltiger Lösung bedeckt. Um die Lösung mit Silberoxalat zu sättigen, wurde eine bekannte Menge Silber-

Versuch 7. 25·00 cm³ 0·08056 mol. $Ca(NO_3)_2$ + 2·00 cm³ 0·1 mol. $AgNO_3$ + 15 cm³ H_2O.

cm³	E	ΔE
0	381	
20·40	355·4	
		0·5
20·60	354·9	
		4·4
20·80	350·5	
		7·5
21·00	343·0	
		10·0
21·20	333·0	
		8·5
21·40	324·5	
		5·5
21·60	319·0	
		4·0
21·80	315·0	

Resultat: 21·12 − 1·00 = 20·12 cm³.
Theoretisch: 20·14 cm³.
Fehler: − 0·10 %.

Versuch 8. 25·00 cm³ 0·08056 mol. $Ca(NO_3)_2$ + 2·00 cm³ 0·1 mol. $AgNO_3$ + 2 cm³ 1 norm. $NaNO_3$ + 15 cm³ H_2O.

cm³	E	ΔE
0	374	
20·45	350·5	
		3·3
20·65	347·2	
		3·5
20·85	343·7	
		4·5
21·05	339·2	
		9·7
21·25	329·5	
		6·5
21·45	323·0	
		5·2
21·65	317·8	
		4·0
21·85	313·8	

Resultat: 21·17 − 1·00 = 20·17 cm³.
Theoretisch: 20·14 cm³.
Fehler: + 0·15 %.

Versuch 9. 25·00 cm³ 0·08056 mol. $Ca(NO_3)_2$ + 2·00 cm³ 0·1 mol. $AgNO_3$ + 6 cm³ 1 mol. $NaNO_3$ + 15 cm³ H_2O.

cm³	E	ΔE
0	370·5	
20·72	350·6	
		1·6
20·92	349·0	
		4·5
21·12	344·5	
		5·5
21·32	339·0	
		5·9
21·52	333·1	
		5·1
21·72	328·0	
		3·0
21·92	325·0	
		1·5
22·12	323·5	

Resultat: 21·38 − 1·00 = 20·38 cm³.
Theoretisch: 20·14 cm³.
Fehler: + 1·2 %.

Versuch 10. 25·00 cm³ 0·08056 mol. $Ca(NO_3)_2$ + 2·00 cm³ 0·1 mol. $AgNO_3$ + 150 cm³ H_2O.

cm³	E	ΔE
0	360·8	
20·42	337·5	
		0·5
20·62	338·0	
		1·3
20·82	336·7	
		1·5
21·02	335·2	
		2·0
21·22	333·2	
		2·0
21·42	331·2	
		2·0
21·62	329·2	
		1·6
21·82	327·6	
		1·5
22·02	326·1	

Resultat: 21·3 − 1·0 = 20·3 cm³. Theoretisch: 20·14 cm³. Fehler: + 0·8 %.

nitrat der Lösung zu Beginn der Titration zugeführt und eine äquivalente Menge Natriumoxalat vom Ergebnis abgezogen. Die Tabellen geben die zugesetzten cm^3 0·1 mol. $Na_2C_2O_4$, die Spannung E gegen die Normalelektrode und deren Änderung.

Wie ersichtlich, ist die Bestimmung bei grosser Verdünnung wegen des kleinen Sprunges nur annähernd möglich. Auch grössere Mengen von Neutralsalzen setzen die Genauigkeit erheblich herab. Einige Versuche, den Sprung durch Alkoholzusatz zu verstärken, waren nicht erfolgreich. Zwar wurde der Sprung ein wenig grösser, aber das Potential stellte sich langsamer ein, und die Ergebnisse waren immer zu hoch. Man soll demnach, wenn möglich, bei nicht zu grosser Verdünnung und bei kleinem Salzgehalt titrieren.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Akademie.

Gemeinsame Entladung der H^+- und Metallionen aus den Lösungen der komplexen Cyanide.

Von

O. Essin, A. Balabaj und A. Matanzew.

(Eingegangen am 25. 3. 35.)

Die Anwendbarkeit der auf Grund der VOLMERschen Theorie der Überspannung abgeleiteten Gleichung für die gemeinsame Entladung der Ionen wurde geprüft an experimentalem Material über die Abscheidung von Wasserstoff und Metall aus Lösungen der komplexen Cyanide, das in der Literatur gegeben ist (GLASSTONE, SPITZER) und das in vorliegender Arbeit erhalten wurde. Die Prüfung zeigte eine befriedigende Übereinstimmung dieser Gleichung mit dem Versuchsmaterial. Die erhaltenen Ergebnisse lassen die in der Gleichung von VOLMER gegebenen γ-Koeffizienten für verschiedene Metallionen (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{+} und Ag^{+}) berechnen.

In einer früheren Mitteilung wurde von der Überspannungstheorie von VOLMER[1]) ausgehend, die Ableitung der allgemeinen Gleichung für die Stromverteilung zwischen verschiedenen gleichzeitig an der Elektrode entladenen Ionen gegeben und durch einige Experimentalergebnisse bestätigt[2]). Hier werden wir versuchen die Anwendbarkeit dieser Gleichung zur gemeinsamen Entladung der H^+- und Metallionen aus den Lösungen der komplexen Cyanide zu prüfen. Dieses Gebiet bietet ein besonderes Interesse, da wahrscheinlich die „chemische" Polarisation bei kathodischer Metallabscheidung aus den Lösungen von Komplexsalzen, ähnlich wie die Wasserstoffüberspannung, durch die Verzögerung des Elektronenübertrittes bedingt ist.

„Es wird künftig nicht mehr notwendig sein, bei den Eisenmetallen die Stromspannungscharakteristik der Mitwirkung von Wasserstoff zuzuschreiben, sondern der Unterschied gegenüber den schwach polarisierbaren Metallen wird in der quantitativen Verschiedenheit der Aktivierungsenergie für die Ionenentladung zu suchen sein. Die Unterschiede in der äusseren Erscheinungsform der Niederschläge beruhen dann auch hierauf. Bei hoher Aktivierungsenergie

---

[1]) ERDEY-GRUZ und VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 209. FRUMKIN, A., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 121. GURNEY, R. W., Proc. Roy. Soc. London **134** (1931) 137. Neuerdings hat BELL (J. chem. Physics **2** (1934) 164) die Gleichung von GURNEY auf die gemeinsame Entladung der Wasserstoffisotopen angewandt. [2]) ESSIN, O., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 341.

der Ionenentladung spielen die Anlagerungsenergieunterschiede am Kristall keine merkliche Rolle mehr, d. h. die Niederschläge zeigen kein deutliches Kristallwachstum. Bei den Nichteisenmetallen tritt die Kristallausbildung ebenfalls in den Hintergrund, wenn durch festere Bindung in Komplexen die Aktivierungsenergien höhere werden. Daher die Bevorzugung von Bädern mit Komplexsalzen in der Galvanotechnik[1])".

Vernachlässigt man in erster Annäherung mit die Geschwindigkeit der Gegenreaktion des Elektronenübertrittes, das ξ-Potentiale und die Konzentrationspolarisation, und nimmt man an, dass die Aktivitätskoeffizienten konstant sind, so erhält man für gemeinsame Entladung mehrerer Ionenarten:

$$\overset{n}{\overbrace{MeCN_x^{11\cdots 1}}} + n\ominus \rightarrow Me + xCN^-, \quad H^+ + \ominus \rightarrow H$$

folgende Beziehungen:

$$D_{Me} = K_{Me} C_{MeCN_x} \exp.\{-\gamma_1' nFE/RT\},$$
$$D_H = K_H C_{H^+} \exp.\{-\gamma_1'' FE/RT\},$$

oder, mit Berücksichtigung der Bedingung, dass $A_{Me}+A_H=1$ ist,

$$D_{Me}/D_H = A_{Me}/(1-A_{Me}) = \frac{K_{Me} C_{MeCN_x}}{K_H C_{H^+}} \exp.\{(\gamma_1'' - n\gamma_1') EF/RT\}.$$

Ist ferner die H^+-Ionenkonzentration konstant und bezeichnet man $K_{Me}/K_H C_{H^+}$ durch B und $0{\cdot}4343\,(\gamma_1''-n\gamma_1')\,F/RT$ durch $\varkappa$, so findet man folgende Abhängigkeit zwischen der Stromausbeute an Metall und der Konzentration der Komplexsalze in der Lösung und dem Kathodenpotential:

$$\log \frac{A_{Me}}{(1-A_{Me}) C_{MeCN_x}} = \log B + \varkappa E \cdots \qquad (1)$$

Um die Gleichung (1) experimental zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen über die Elektrolyse der wässerigen Lösungen des $K_2Zn(CN)_4$ durchgeführt, in denen der Elektrolyt immer KCN und $Zn(CN)_2$ in dem der chemischen Formel des Komplexsalzes entsprechenden Verhältnis enthielt und daneben keine anderen Verbindungen ausser dem Lösungsmittel. Die Stromdichte und Temperatur sind für jede Versuchsreihe konstant geblieben. Das Komplex-

[1]) Volmer, M., Sow-Phys. **4** (1933) 358. Nach Glasstone aber findet bei der Metallabscheidung aus den Lösungen von Komplexsalzen nur Konzentrationspolarisation statt (J. chem. Soc. London **1928**, 691; **1930**, 1237).

salz wurde nach DICKENSON[1]) dargestellt, mehrfach umkristallisiert und zu Lösungen verschiedener Konzentrationen (0·4, 0·35, 0·3, 0·25, 0·20, 0·15, 0·1 und 0·05 Mol/Liter) verwandt. Die Messungen der reversiblen Potentiale von *Zn* und H_2 in diesen Lösungen haben folgende Resultate gegeben:

$[K_2Zn(CN)_4]$ Mol/Liter	0·4	0·35	0·30	0·25	0·20	0·05
E_{H_2} Volt	−0·572	−0·576	—	−0·571	—	−0·575
E_{Zn} Volt	−1·009	−1·012	−1·013	—	−1·016	−1·023

Die Versuche wurden im Glasgefäss mit dem Elektrolytvolumen etwa 1 Liter durchgeführt. Als Kathode diente *Al*-Blech, welches zwischen zwei *Pt*-Anoden eingesetzt wurde. Die Umdrehungszahl des Rührers wurde durch Regulierung der Spannung konstant erhalten. Im Stromkreis wurde ein Kupfercoulometer eingeschaltet. Das Kathodenpotential wurde durch direckte Kompensationsmethode mittels folgenden Nebenkreises gemessen:

$$Zn \;|\; K_2Zn(CN)_4 \;\Big|\; \begin{matrix} KCl \\ \text{gesättigt} \end{matrix} \;\Big|\; 1\text{ norm. } KCl,\ Hg_2Cl_2 \;|\; Hg.$$

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsresultate zusammengestellt.

Tabelle 1. Kathodische Stromdichte $D_k = 0{\cdot}005$ A/cm². $t = 25°$ C.

$[K_2Zn(CN)_4]$ Mol/Liter $= C$	Kathodenpotential E	$\log \frac{A}{(1-A)C}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (1) $\log B = 6{\cdot}992;\ z = 5{\cdot}098$
0·40	−1·2827	0·4533	0·532	0·532
0·35	−1·2956	0·3820	0·458	0·461
0·30	−1·3020	0·3649	0·410	0·405
0·25	−1·3040	0·3332	0·350	0·356
0·20	−1·3198	0·2742	0·273	0·269
0·10	−1·3230	0·2467	0·15	0·153
0·05	−1·3274	0·2227	0·077	0·077

Tabelle 2. $D_k = 0{\cdot}01$ A/cm². $t = 25°$ C.

C	E	$\log \frac{A}{(1-A)C}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (1) $\log B = 2{\cdot}609;\ z = 1{\cdot}315$
0·35	−1·2453	0·9814	0·775	0·766
0·30	−1·2569	0·9576	0·731	0·731
0·25	−1·3190	0·8669	0·648	0·623
0·05	−1·4280	0·7259	0·210	0·212
0·025	−1·4660	0·6954	0·110	0·107

[1]) DICKENSON, R. G., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 774.

Tabelle 3. $D_k = 0{\cdot}03$ A/cm². $t = 25°$ C.

C	E	$\log \frac{A}{(1-A)C}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (1) $\log B = 5{\cdot}102$; $\varkappa = 3{\cdot}09$
0·35	−1·6377	+0·0414	0·278	0·278
0·30	−1·6872	−0·1349	0·180	0·185
0·25	−1·7568	−0·3297	0·105	0·105
0·15	−1·8310	−0·5560	0·040	0·041

Tabelle 4. $D_k = 0{\cdot}03$ A/cm². $t = 35°$ C.

C	E	$\log \frac{A}{(1-A)C}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (1) $\log B = 4{\cdot}56$; $\varkappa = 2{\cdot}965$
0·40	−1·300	0·6833	0·659	0·669
0·35	−1·388	0·4564	0·500	0·494
0·30	−1·470	0·1945	0·320	0·314
0·25	−1·5164	0·1072	0·243	0·235
0·20	−1·5280	0·00	0·167	0·180

Tabelle 5. $D_k = 0{\cdot}04$ A/cm². $t = 25°$ C.

C	E	$\log \frac{A}{(1-A)C}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (1) $\log B = -2{\cdot}974$; $\varkappa = -1{\cdot}765$
0·40	−1·5092	−0·3054	0·165	0·160
0·30	−1·5350	−0·2733	0·138	0·140
0·25	−1·5460	−0·2644	0·120	0·124
0·20	−1·5954	−0·1739	0·118	0·122
0·15	−1·6219	−0·1113	0·104	0·103

Wie aus den Tabellen folgt, stimmt die Gleichung (1) mit den Versuchsergebnissen bei verschiedenen Werten der Konstanten $\log B$ und $\varkappa$ überein. Es muss aber bemerkt werden, dass gemäss der Ableitung der Gleichung (1) die Werte von $\log B$ und $\varkappa$ für alle oben angeführten Versuche (ausser dem Versuch mit $t = 35°$ C) konstant sein sollten. Dasselbe gilt für die Koeffizienten γ_1'', die wir durch entsprechende Nachrechnung des $\varkappa$ (γ_1' ist nach VOLMER gleich 0·5) erhalten haben und die in der Tabelle 12 gegeben sind.

In untenstehenden Tabellen sind die Resultate einer ähnlichen Berechnung der Versuche von GLASSTONE[1]) und SPITZER[2]) angeführt. Die letzten Autoren haben den Einfluss der Stromdichte bei gegebener Komplexsalzkonzentration studiert. Die Gleichung (1) nimmt in diesem Falle folgende Form an:

$$\log A_{Zn}/(1-A_{Zn}) = \log B' + \varkappa E. \qquad (2)$$

[1]) GLASSTONE, loc. cit. [2]) SPITZER, Z. Elektrochem. **11** (1905) **345**.

Versuche von Glasstone.

Tabelle 6.

Zink. $^1/_5$ norm. $Na_2Zn(CN)_4$. $t = 15°$ C, ohne Umrührung.

$D_k \cdot 10^4$ A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 2{\cdot}630$; $\varkappa = 2{\cdot}24$
8	−1·16	+0·0346	0·52	0·52
12	−1·27	−0·3071	0·33	0·38
20	−1·34	−0·3679	0·30	0·30
40	−1·39	−0·4547	0·26	0·25

Ähnliche Berechnungen wurden auch für die Versuche mit derselben Zusammensetzung der Lösung aber 1. bei $t = 15°$ C mit Umrührung und 2. bei 70° C durchgeführt. Übereinstimmung von A_{gef} mit A_{ber} wurde bei den folgenden Werten der Koeffizienten: 1. $\log B' = 1{\cdot}27$, $\varkappa = 1{\cdot}225$ und 2. $\log B' = 2{\cdot}17$, $\varkappa = 1{\cdot}89$ erlangt.

Tabelle 7. Cadmiumlösung II. $^1/_{100}$ Mol. $t = 15°$ C.

(Das Verhältnis $Cd:CN$ war in der Lösung I gleich 1:4 und in der Lösung II gleich 1:6.)

$D_k \cdot 10^4$ A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 5{\cdot}815$; $\varkappa = 4{\cdot}28$
6	−1·27	+0·4322	0·73	0·71
10	−1·35	+0·0348	0·48	0·52
20	−1·45	−0·3675	0·30	0·29

Ausserdem wurden die Berechnungen der Versuchsresultate, die mit der Lösung I ($^1/_{100}$ Mol) bei verschiedenen Bedingungen: 1. $t = 15°$C ohne Umrührung, 2. $t = 15°$ C mit Umrührung und 3. $t = 70°$ C erhalten wurden, durchgeführt. Übereinstimmung von A_{gef} und A_{ber} wurde bei 1. $\log B' = 3{\cdot}19$, $\varkappa = 2{\cdot}647$; 2. $\log B' = 4{\cdot}9$, $\varkappa = 3{\cdot}625$ und 3. $\log B' = 6{\cdot}786$, $\varkappa = 5{\cdot}17$ erhalten.

Tabelle 8. Kupfer. 0·1 norm. $[CuCN, 3\,KCN]$. $t = 15°$ C.

$D_k \cdot 10^4$ A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{gef}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 2{\cdot}448$; $\varkappa = 2{\cdot}394$
4	−0·93	+0·2122	0·62	0·61
6	−1·05	−0·3129	0·36	0·44
15	−1·25	−0·5751	0·21	0·21
25	−1·34	−0·8254	0·13	0·14
50	−1·39	−0·908	0·11	0·11
100	−1·43	−1·004	0·09	0·09

Tabelle 9. 0·1 norm. $[CuCN, 2\,KCN]$. $t = 15°$ C mit Umrührung.

$D_k \cdot 10^4$ A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{ges}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 1{\cdot}804$: $\varkappa = 1{\cdot}685$
6	−0·57	+0·8254	0·87	0·87
15	−0·94	+0·2494	0·64	0·63
25	−1·12	−0·1046	0·44	0·45
50	−1·23	−0·3076	0·33	0·35
100	−1·32	−0·4101	0·28	0·28

Ähnliche Berechnungen für andere Versuchsergebnisse haben folgende Werte für Konstanten gegeben:

1. 0·1 norm. $[CuCN, KCN]$, $t = 15°$ C. $\log B' = 1{\cdot}135$, $\varkappa = 1{\cdot}128$.
2. 0·1 „ $[CuCN, 2KCN]$, $t = 15°$ C. $\log B' = 1{\cdot}1386$, $\varkappa = 1{\cdot}463$.
3. 0·1 „ $[CuCN, 5KCN]$, $t = 15°$ C. $\log B' = 4{\cdot}985$, $\varkappa = 4{\cdot}625$.
4. 0·1 „ $[CuCN, KCN]$, $t = 70°$ C. $\log B' = 2{\cdot}175$, $\varkappa = 1{\cdot}788$.
5. 0·1 „ $[CuCN, 2KCN]$, $t = 70°$ C. $\log B' = 1{\cdot}79$, $\varkappa = 1{\cdot}535$.

Tabelle 10.

Silber. 0·02 norm. $[NaAg(CN)_2]$ mit Zusatz 0·18 norm. $NaCN$. $t = 15°$ C.

$D_k \cdot 10^4$ A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{ges}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 1{\cdot}455$; $\varkappa = 1{\cdot}385$
6	−0·50	+0·7532	0·85	0·85
25	−1·09	−0·1759	0·40	0·43
50	−1·42	−0·4724	0·25	0·24
100	−1·49	−0·5243	0·23	0·20

Übereinstimmung von A_{ges} und A_{ber} wurde für andere Versuche bei folgenden Werten der Konstanten erlangt:

1. 0·1 norm. $NaAg(CN)_2$, $t = 15°$ C. $\log B' = 0{\cdot}946$, $\varkappa = 0{\cdot}744$.
2. 0·1 „ $NaAg(CN)_2 + 0{\cdot}3$ norm. $NaCN$, $t = 15°$ C. $\log B' = 0{\cdot}983$, $\varkappa = 0{\cdot}756$.
3. 0·1 „ $NaAg(CN)_2 + 0{\cdot}6$ norm. $NaCN$, $t = 15°$ C. $\log B' = 1{\cdot}079$, $\varkappa = 0{\cdot}818$.

Versuche von Spitzer.

Tabelle 11. 0·1 Mol $[Zn(CN)_2, 2{\cdot}5\,KCN]$. $t = 18°$ C.

D_k A/cm²	E	$\log \frac{A}{(1-A)}$	A_{ges}	A_{ber} aus Gl. (2) $\log B' = 12{\cdot}63$; $\varkappa = 2{\cdot}25$
0·001	−1·32	−0·3373	0·315	0·314
0·003	−1·41	−0·5243	0·230	0·224
0·005	−1·50	−0·6882	0·170	0·153
0·01	−1·54	−0·8665	0·120	0·146
0·02	−1·57	−0·9355	0·104	0·111

Die angeführten Tabellen zeigen, dass die Gleichung (2) eine befriedigende Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen von GLASSTONE und SPITZER bei verschiedenen Werten der Konstanten $\log B'$ und $\varkappa$ liefert. Die γ-Koeffizienten wurden wie früher berechnet, indem man die Temperatur des Elektrolyten und Valenz des Metalles berücksichtigt hat. In folgender Tabelle sind alle diese Koeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 12.

Zink		Kupfer		Cadmium		Silber	
γ_1	Autoren	γ_1	Autoren	γ_1	Autoren	γ_1	Autoren
0·185	SPITZER	0·436	GLASSTONE	0·175	GLASSTONE	0·421	GLASSTONE
0·186	GLASSTONE	0·417		0·147		0·458	
0·215		0·364		0·074		0·457	
0·196		0·264		0·128		0·453	
0·185		0·404					
0·097	diese Arbeit	0·378		0·15		0·45	
0·211		0·396		(Mittel)		(Mittel)	
0·158							
0·160		0·4					
0·303		(Mittel)					
0·2							
(Mittel)							

Mit Ausnahme einiger stark abweichender Werte schwanken die γ-Koeffizienten: 1. um 0·45 für *Ag*, 2. um 0·15 für *Cd*, 3. um 0·40 für *Cu* und 4. um 0·2 für *Zn*.

Sverdlovsk, Elektrochemisches Laboratorium des Ural. Physik.-chem. Forschungsinstitutes „Uralphyschim".

Pufferwirkung und die Reziprozität der Säure—Basen-Funktion.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 26. 3. 35.)

Die Gleichung zur Berechnung des maximalen und des minimalen p_{cH}-Sprunges beim Titrieren von einer schwachen Säure bzw. Base mit einer starken Base bzw. Säure wird abgeleitet und ihre Wurzeln werden ausgerechnet. Die Gleichung hat zwei positive reelle Wurzeln, wenn in bezug auf die klassische Dissoziationskonstante K der Säure bzw. Base die Bedingung $K \cdot c > 27\, K_w$ erfüllt ist.

Die H^+- bzw. OH^--Konzentration an der Stelle des minimalen p_{cH}-Sprunges und der maximalen Pufferwirkung ist praktisch gleich K, und der Punkt des maximalen p_{cH}-Sprunges sowie der Titrationsendpunkt fällt mit dem Äquivalenzpunkt praktisch zusammen, wenn $K \cdot c \geqq 10^{-10}$ ist. Bei kleineren Werten von $K \cdot c$ nähern sich die Punkte des minimalen und des maximalen p_{cH}-Sprunges einander, um bei $K \cdot c = 27\, K_w$ zusammenzufallen.

In dem System schwache Säure—schwache Base fällt der Punkt der minimalen bzw. maximalen Pufferwirkung gegen starke Säuren und starke Basen im allgemeinen mit dem Äquivalenzpunkt zusammen. Die Pufferwirkung hat an dieser Stelle einen Minimumwert, wenn $K_{HA} \cdot K_{BOH} > 15\, K_w$ ist und einen Maximumwert, wenn dieses Produkt kleiner ist. Wenn die Säure und die Base viel voneinander abweichen, geht dieser Fall in den Fall der Titration von einer schwachen Säure bzw. Base mit einer starken Base bzw. Säure über. Dann ist das Verhalten gleich dem im vorigen Falle angegebenen.

Beim Titrieren des Salzes einer schwachen Säure bzw. Base mit einer starken Säure bzw. Base hat der Potentialsprung sowohl einen Minimum- als einen Maximumpunkt, wenn $K/c < 1/27$ ist. Wenn $K/c < 10^{-4}$, stimmt der Punkt des maximalen p_{cH}-Sprunges praktisch mit dem Äquivalenzpunkt überein, und die $[H^+]$- bzw. $[OH^-]$-Konzentration an der Stelle des minimalen p_{cH}-Sprunges ist gleich K. Bei grösseren Werten von K/c nähern sich die Punkte des maximalen und des minimalen p_{cH}-Sprunges einander, bis sie bei $K/c = 1/27$ zusammenfallen.

Sowohl bei den stärksten als bei den schwächsten Säuren und Basen weicht die H^+- bzw. OH^--Konzentration an der Stelle der maximalen Pufferwirkung von dem „Normalwert" K ab. Wenn $10^{-3}\, c > K > 10^{-10}/c$ ist, ist die genannte Konzentration praktisch gleich K.

Die Lösung des Salzes einer schwachen Säure (Base) verhält sich in der Verdrängungstitration wie eine Base (Säure), deren Dissoziationskonstante gleich der Hydrolysenkonstante des Salzes ist. Die Pufferkapazität verändert sich während der Titration in beiden Fällen quantitativ in gleicher Weise. In diesem Verhalten tritt die Reziprozität der Aciditäts- und der Basizitätskonstante der protolytischen Dissoziationstheorie von Brönsted auf.

Einleitung.

Die Pufferwirkung eines Säure—Basen-Gemisches einer schwachen Säure und starken Base hat im allgemeinen den Maximumpunkt an

der Stelle, wo die Wasserstoffionenkonzentration gleich der Dissoziationskonstanten der Säure ist. Der Minimumpunkt der Pufferwirkung oder der Punkt, an welchem der grösste Potentialsprung beim Säure- bzw. Basenzusatz stattfindet, fällt im allgemeinen mit dem Äquivalenzpunkt zusammen.

In bezug auf die Titration von schwachen Säuren bzw. schwachen Basen mit starken Basen bzw. Säuren haben EASTMAN[1]) und ROLLER[2]) mathematisch gezeigt, dass der Inflexionspunkt der Säure—Basen-Titrationskurve von dem Äquivalenzpunkt verschieden ist: Bei schwachen Säuren und starken Basen ist der Inflexionspunkt um so mehr nach der sauren Seite verschoben, je schwächer die Säure ist, während bei schwachen Basen und starken Säuren der Inflexionspunkt nach der basischen Seite von dem Äquivalenzpunkt verschoben ist.

Im folgenden wird die Berechnung sowohl des Minimum- als des Maximumpunktes der Pufferkapazität in Säure—Basen-Systemen ausgeführt. Die allgemeine Auflösung des Problems wurde dadurch erleichtert, dass statt der Gleichung des vierten Grades, welche ROLLER für die Berechnung des Inflexionspunktes abgeleitet hat, eine für die Berechnung gleich exakte Gleichung des dritten Grades herzuleiten war. Neben der p_{cH}-Kurve der gewöhnlichen Säure—Basen-Titration wird auch die p_{cH}-Kurve in der Verdrängungstitration des Salzes einer schwachen Säure bzw. Base behandelt.

Die Gleichung der Pufferkapazität.

Der Zusatz von einer starken einsäurigen Base zu einer Lösung einer schwachen einbasischen Säure HA verursacht in der Lösung eine mit der Differentialgleichung:

$$d[B]=d[cA^-]+d[cOH^-]-d[cH^+] \qquad (1)$$

darzustellende Konzentrationsveränderung. Mit $[B]$ wird die zugefügte Basenmenge in Molen pro Liter Lösung am Endpunkt der Titration bezeichnet. Beim Ausgehen von einer reinen Säurelösung, in der die Anfangskonzentrationen $[CH^+]_0$ und $[cA^-]_0$ gleich gross sind, ergibt sich durch Integration:

$$[B]=[cA^-]+[cOH^-]-[cH^+]-[cOH^-]_0. \qquad (2)$$

Diese und die folgenden Konzentrationen sind auf das Endvolumen der Titration reduziert. Wenn die stöchiometrische Kon-

[1]) EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 332; **50** (1928) 418; **56** (1934) 2646.
[2]) ROLLER, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1; **54** (1932) 3485.

zentration der Säure sowie des von ihr gebildeten Salzes am Endpunkt der Titration mit c bezeichnet werden, ist:

$$c = [cHA] + [cA^-]. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (2), (3) und der Dissoziationsgleichung der Säure:

$$\frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} = K_{HA}, \tag{4}$$

in welcher Gleichung K_{HA} die klassische Dissoziationskonstante[1]) ist, wird erhalten:

$$[B] = \frac{K_w + K_{HA}\,c\,(1 + K_w/[cH^+]c)}{K_{HA} + [cH^+]} - ([cH^+] + [cOH^-]_0). \tag{5}$$

Durch Differentiation von (5) in bezug auf p_{cH} bekommt man:

$$F = \frac{d[B]}{dp_{cH}} = 2{\cdot}303\left\{\frac{K_{HA}[cH^+]c}{(K_{HA} + [cH^+])^2} + [cH^+] + [cOH^-]\right\}. \tag{6}$$

Dieselbe Gleichung ergibt sich nach VAN SLYKE[2]) additiv aus den Pufferkapazitäten der schwachen Säure, starken Säure $-[cH^+]-$ und starken Base $-[cOH^-]-$.

In bezug auf eine schwache Base der Konzentration c lautet die Gleichung:

$$\frac{d[S]}{dp_{cOH}} = \frac{dB}{dp_{cH}} = 2{\cdot}303\left\{\frac{K_{BOH}[cOH^-]c}{(K_{BOH} + [cOH^-])^2} + [cH^+] + [cOH^-]\right\}. \tag{7}$$

Die Punkte des maximalen und des minimalen p_{cH}-Sprunges in der Säure—Basen-Titration.

Entsprechend der Anwendung der klassischen Dissoziationskonstante in der Entwicklung der Gleichungen wird im folgenden mit p_{cH} und nicht mit p_{aH} gerechnet. Bei konstanten klassischen Dissoziationskonstanten ist die Veränderung von p_{cH} gleich der von p_{aH}. Deshalb ist mit der in der Note des vorigen Kapitels angegebenen Voraussetzung das in bezug auf den p_{cH}-Sprung im folgenden abgeleitete auch in bezug auf den p_{aH}-Sprung gültig.

---

[1]) Im folgenden kommt nur die klassische Dissoziationskonstante bei der Entwicklung der Gleichungen vor und wird mit K bezeichnet. Beim Verändern des Elektrolytgehaltes der Lösung durch Salzzusatz ist dann mit dem veränderten richtigen Wert der klassischen Dissoziationskonstante zu rechnen. Die Anwendung der klassischen Dissoziationskonstante in den fraglichen Entwicklungen ist, praktisch gesehen, erlaubt, weil wenigstens beim Titrieren mit einbasischen Säuren bzw. einsäurigen Basen die Veränderung der Ionenstärke und damit die Veränderung der klassischen Dissoziationskonstante am Äquivalenzpunkt während der Titration von untergeordneter Grösse ist. [2]) VAN SLYKE, J. biol. Chem. **52** (1922) 525; zitiert nach KOLTHOFF, I. M., Säure—Basen-Indikatoren. 1932. S. 29.

Ausser bei den schwächsten Säuren sind an der Stelle der grössten Pufferwirkung einer schwachen Säure $[cH^+]$ und $[cOH^+]$ neben $K_{HA}[cH^+]c/(K_{HA}+[cH^+])^2$ zu vernachlässigen. Man darf deshalb in der Ausrechnung des Maximumpunktes für P in diesem Fall die Terme $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ in der Gleichung (6) vernachlässigen, wodurch die Ausrechnung erleichtert wird.

Aber beim grössten p_{cH}-Sprung in der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base darf $[cOH^-]$ neben $K_{HA}[cH^+]c/(K_{HA}+[cH^+])^2$ nicht vernachlässigt werden, während $[cH^+]$ fortwährend klein ist und zwar verhältnismässig um so kleiner, je schwächer die zu titrierende Säure ist. Bei der Ausrechnung der fraglichen Maximum- und Minimumpunkte darf deshalb statt der Gleichung (6) die einfacher zu behandelnde Gleichung:

$$P = 2{\cdot}303\left\{\frac{K_{HA}[cH^+]c}{(K_{HA}+[cH^+])^2}+[cOH^-]\right\} \tag{6'}$$

angewendet werden. Die Maximum- und Minimumpunkte von P der Gleichung (6') ergeben sich aus der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}[cH^+]^3-[cH^+]^2\left(\frac{K_{HA}^2c-3K_{HA}K_w}{K_{HA}c+K_w}\right)+[cH^+]\left(\frac{3K_{HA}^2K_w}{K_{HA}c+K_w}\right)\\ +\frac{K_{HA}^3K_w}{K_{HA}c+K_w}=0.\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wie im folgenden durch Prüfung gezeigt wird, ist diese Gleichung dritten Grades für den fraglichen Zweck gleich exakt wie die Gleichung des vierten Grades von ROLLER[1]).

Wenn

$$K_{HA}c > 27\,K_w, \tag{9}$$

hat die Gleichung (8) zwei positive reelle Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned}[cH^+]_p&=\frac{K_{HA}}{3(1+K_w/K_{HA}c)}\left\{1-3K_w/K_{HA}c\right.\\ &\quad\left.+2\sqrt{1-15K_w/K_{HA}c}\cdot\cos\varphi/3\right\}\\ [cH^+]_m&=\frac{K_{HA}}{3(1+K_w/K_{HA}c)}\left\{1-3K_w/K_{HA}c\right.\\ &\quad\left.-2\sqrt{1-15K_w/K_{HA}c}\cdot\sin(\pi/6-\varphi/3)\right\}\\ \cos\varphi&=\frac{1-36K_w/K_{HA}\cdot c+27(K_w/K_{HA}\cdot c)^2}{(1-15K_w/K_{HA}\cdot c)^{3/2}}\\ &\text{mit }\varphi\text{ im ersten Quadranten.}\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

[1]) ROLLER, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 4.

$[cH^+]_p$ ist die Wasserstoffionenkonzentration an der Stelle der maximalen Pufferwirkung und $[cH^+]_m$ die bei minimaler Pufferwirkung und am Titrationsendpunkt.

In dem Falle, dass $K_{HA} \cdot c = 27\, K_w$ ist, sind die positiven reellen Wurzeln gleich gross:

$$[cH^+]_p = [cH^+]_m = K_{HA}/2. \tag{11}$$

Bei kleineren Werten von $K_{HA} \cdot c$ hat die Gleichung (8) keine positiven reellen Wurzeln. Mit (9) wird deshalb die Grenze der Titrierbarkeit einer schwachen Säure mit einer starken Base angegeben. Eastman und Roller geben dieselbe Bedingung für die Titrierbarkeit einer schwachen Säure an.

Die Berechnung von $[cH^+]_m$ nach (10) ist bei stärkeren Säuren schwierig. Denn $[cH^+]_m$ tritt dann als Unterschied von zwei nahezu gleich grossen Zahlen auf. In diesem Falle ist $[cH^+]_m$ leicht mit stufenweise ausgeführter Annäherungsrechnung zu berechnen. Es ist vorteilhaft die Gleichung für diesen Zweck in der Form:

$$[cH^+]^2 = \frac{K_w K_{HA}}{c(1 - 3K_w/K_{HA} \cdot c)} \left\{ 1 + [cH^+]^3 \left(\frac{c(1 + K_w/K_{HA} \cdot c)}{K_{HA}^2 \cdot K_w} \right) + 3[cH^+]/K_{HA} \right\} \tag{8'}$$

anzuwenden, weil die letzten Terme innerhalb der Parenthesen in Vergleich zu eins klein sind. Beim Anwenden von Annäherungswerten für $[cH^+]$ in diesen Termen bekommt man mit (8') für $[cH^+]^2$ den praktisch richtigen Wert. Schon der mit $[cH^+] = 0$ zu erhaltende Wert ist annähernd richtig, und um so besser, je kleiner $K_w/K_{HA} \cdot c$ ist.

In der Tabelle 1 sind die mit (10) bzw. (8') berechneten Werte von $[cH^+]_p$ und $[cH^+]_m$ für verschiedene Werte von $K_{HA} \cdot c$ bei $c = 10^{-1}$ angegeben. Für K_w ist der Wert 10^{-14} angenommen. Zum Vergleich sind die mit der Annäherungsformel von Roller[1]) berechneten Werte von $[cH^+]_i$ des Inflexionspunktes angegeben. $[cH^+]_e$, die Wasserstoffionenkonzentration am Äquivalenzpunkt ist mit Hilfe der Gleichung[2]):

$$[cOH^-] = \sqrt{cK_w/K_{HA} + K_w^2/4K_{HA}^2} - K_w/2K_{HA} \tag{12}$$

berechnet worden.

Tabelle 1.

$k_{HA} \cdot c$	$[cH^+]_e$	$[cH^+]_m$	$[cH^+]_i$	$[cH^+]_p$	$P \cdot \Delta p_{cH} \cdot \frac{100}{t}$
10^{-8}	$1{\cdot}000 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}002 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}002 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}000 \cdot 10^{-7}$	— 0·00
10^{-10}	$1{\cdot}005 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}020 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}020 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}000 \cdot 10^{-9}$	— 0·03
10^{-11}	$3{\cdot}212 \cdot 10^{-12}$	$3{\cdot}384 \cdot 10^{-12}$	$3{\cdot}368 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}992 \cdot 10^{-10}$	— 0·32
10^{-12}	$1{\cdot}052 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}283 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}215 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}917 \cdot 10^{-11}$	— 3·55

[1]) Roller, loc. cit. [2]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 286.

Bei $K_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$ stimmen die Werte $[cH^+]_m$ und $[cH^+]_i$ praktisch mit dem $[cH^+]_e$ des Äquivalenzpunktes überein. Wenn $K_{HA} \cdot c \geqq 10^{-10}$ ist, gibt die Rollersche Annäherungsgleichung für $[cH^+]_i$ Werte, welche mit $[cH^+]_m$ identisch sind. Bei kleineren Werten von $K_{HA} \cdot c$ unterscheiden sich die Werte voneinander um so mehr, je kleiner $K_{HA} \cdot c$ ist. Der Unterschied ist verursacht von der Ungenauigkeit der Annäherungsgleichung von Roller bei kleinen Werten von $K_{HA} \cdot c$. Denn die mit (10) berechneten Werte $[cH^+]_m$ genügen der Gleichung von Roller vollständig.

In der letzten Kolumne der Tabelle ist der berechnete Titrationsfehler in Prozenten der zu titrierenden Säure angegeben, welcher Fehler von der Verschiebung des $[cH^+]$ des Titrationsendpunktes von dem $[cH^+]$ des Äquivalenzpunktes verursacht wird. Der bei dieser Rechnung erforderliche Wert von P ergibt sich aus (6′).

$[cH^+]_p$ ist praktisch gleich K_{HA}, wenn $K_{HA} \cdot c \geqq 10^{-10}$ ist. Bei kleineren Werten von $K_{HA} \cdot c$ ist $[cH^+]_p$ kleiner als K_{HA}.

Das vorhergesagte gilt auch in bezug auf die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure, wenn $[cOH^+]$ statt $[cH^+]$ und K_{BOH} statt K_{HA} geschrieben werden.

Das System schwache Säure–schwache Base.

In bezug auf die Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base sind Eastman und Roller zu Schlussfolgerungen gekommen, welche wesentlich voneinander abweichen. Nach Roller[1]) fällt der Inflexionspunkt immer zusammen mit dem Äquivalenzpunkt, wenn die Säure und die Base gleich stark sind, während diese Punkte nach Eastman[2]) bei den schwächeren Säuren und Basen voneinander abweichen. Wenn die Säure und die Base von verschiedener Stärke sind, weicht auch nach Roller der Inflexionspunkt von dem Äquivalenzpunkt ab.

Im folgenden wird die Pufferwirkung des Systems schwache Säure–schwache Base gegen eine starke Säure bzw. Base am Äquivalenzpunkt behandelt. Die Gleichung dieser Pufferkapazität lautet am Äquivalenzpunkt:

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ \frac{K_{HA}[cH^+]c}{(K_{HA} + [cH^+])^2} + \frac{K_w}{[cH^+]} + \frac{K_{BOH}[cOH^-]c}{(K_{BOH} + [cOH^-])^2} + \frac{K_w}{[cOH^-]} \right\}. \qquad (13)$$

[1]) Roller, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3494. [2]) Eastman, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2647.

Der Punkt der maximalen oder minimalen Pufferwirkung fällt mit dem Äquivalenzpunkt zusammen, wenn:

$$\frac{dP}{d[cH^+]}=0 \tag{14}$$

am Äquivalenzpunkt ist.

Praktisch kann eine solche Prüfung ausgeführt werden durch Zusatz einer starken Säure bzw. Base in die Lösung.

In dem einfachsten Falle, dass die Säure und die Base gleich stark sind, kann die Gleichung (13) in der Form geschrieben werden:

$$P=2{\cdot}303\,\{F[cH^+]+F([cOH^-])\}. \tag{13'}$$

Dann ist:

$$\frac{dP}{d[cH^+]}=2{\cdot}303\left\{\frac{dF([cH^+])}{d[cH^+]}-\frac{dF([cOH^-])}{d[cOH^-]}\cdot\frac{K_w}{[cOH^-]^2}\right\} \tag{15}$$

und demnach $dP/d[cH^+]=0$, wenn $[cH^+]=[cOH^-]=K_w$ ist. Weil $[cH^+]$ und $[cOH^-]$ am Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure und einer schwachen Base gleich gross sind, wenn $K_{BOH}=K_{HA}$ ist, hat die Pufferwirkung in diesem Falle ihren Maximum- oder Minimumpunkt an dem Äquivalenzpunkt.

Die Pufferwirkung hat ihren Minimumwert, wenn neben (14):

$$\frac{d^2P}{d[cH^+]^2}>0. \tag{16}$$

Aus (13) ergibt sich, dass dies der Fall ist, wenn:

$$K^2_{BOH}=K^2_{HA}>15\,K_w. \tag{17}$$

Mit dieser Voraussetzung hat demnach die Pufferwirkung ihren Minimumwert am Äquivalenzpunkt. Bei kleineren Werten von K_{BOH} und K_{HA} hat sie ihren Maximumwert am Äquivalenzpunkt.

Die Behandlung lässt sich leicht für den allgemeineren Fall von $K_{BOH}\neq K_{HA}$ erweitern, wenn die Dissoziationskonstanten nicht zu viel voneinander abweichen. Es sei angenommen, dass deren Abweichung voneinander so klein ist, dass die OH^-- bzw. H^+-Konzentration am Äquivalenzpunkt viel kleiner ist als die Konzentration der wegen der Hydrolyse frei werdenden Säure bzw. Base. Dieses ist der Fall, wenn gleichzeitig[1]):

$$\left.\begin{aligned}K_{HA}&\leqq 10^{-3}[cA^-]\\K_{BOH}&\leqq 10^{-3}[cB^+].\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Mit dieser Voraussetzung sind die Terme $K_w/[cH^+]$ und $K_w/[cOH^-]$ sowie ihre Ableitungen klein im Vergleich mit den anderen Termen

[1]) Kilpi, loc. cit. S. 289.

der Gleichung (13) und ihren bezüglichen Ableitungen. Sie können deshalb bei der Behandlung vernachlässigt werden, wodurch diese wesentlich erleichtert wird.

Bei den Werten von K_{BOH} und K_{HA} nach (18) und auch allgemein, wenn $(cA^-]$ und $[cB^+]$ als gleich gross zu setzen sind, ist am Äquivalenzpunkt:

$$\left.\begin{aligned}[cH^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}}} \\ [cOH^-] &= \sqrt{\frac{K_w K_{BOH}}{K_{HA}}}.\end{aligned}\right| \tag{19}$$

Durch Einsetzen von diesen Werten in die Ausdrücke von $dP/d[cH^+]$ und $d^2P/d[cH^+]^2$ ergibt sich, dass die Bedingungen (14) und (16) am Äquivalenzpunkt erfüllt sind, wenn:

$$K_{BOH} \cdot K_{HA} > 15\, K_w. \tag{20}$$

Bei diesen Werten von $K_{BOH} \cdot K_{HA}$ fällt der Punkt der minimalen Pufferwirkung mit dem Äquivalenzpunkt zusammen, auch wenn $K_{BOH} \neq K_{HA}$ ist. Bei kleineren Werten des Produktes ist der Äquivalenzpunkt ein Maximumpunkt der Pufferwirkung.

Nach obigem betrifft das in diesem Kapitel gesagte nicht den Endpunkt der Titration einer schwachen Base mit einer schwachen Säure oder umgekehrt, sondern es betrifft die Pufferwirkung des Systems schwache Säure—schwache Base gegen eine starke Säure bzw. starke Base.

Während diese Pufferwirkung sowohl bei gleicher als bei verschiedener Stärke der schwachen Säure und schwachen Base nach dem vorigen ihren Minimum- bzw. Maximumpunkt am Äquivalenzpunkt hat, fällt der Endpunkt der potentiometrischen Titration der Schlussfolgerung von EASTMAN[1]) entsprechend mit dem Äquivalenzpunkt nicht zusammen, wenn eine schwache Säure mit einer schwachen Base titriert wird. Dies ist der Fall auch bei gleicher Stärke der Säure und der Base. Der Unterschied ist um so grösser, je schwächer die Säure und die Base sind.

Nach dem Resultat von ROLLER zu schliessen, ist seine diesbezügliche, der Schlussfolgerung von EASTMAN entgegengesetzte Schlussfolgerung dadurch verursacht, dass ROLLER eigentlich die Pufferwirkung des Systems schwache Säure—schwache Base gegen starke Säuren bzw. starke Basen behandelt hat.

[1]) EASTMAN, loc. cit.

In dem Falle, dass die Base viel stärker als die Säure ist, sind $K_w/[cOH^-]$ und $K_{BOH}[cOH^-]c/(K_{HA}+[cH^+])^2$ in der Gleichung (13) zu vernachlässigen. Man kommt dann zu der schon früher behandelten Gleichung (6′) des Falles der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base. Der Fall der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure ergibt sich, wenn die Säure dermassen stärker als die Base ist, dass $K_w/[cH^+]$ und $K_{HA}[cH^+]c/(K_{HA}+[cH^+])^2$ in der Gleichung (13) zu vernachlässigen sind.

Die Pufferwirkung bei der Verdrängungstitration.

An der Stelle der minimalen Pufferwirkung bzw. des maximalen Potentialsprunges ist beim Titrieren von schwachen Säuren mit starken Basen die Lösung um so mehr basisch, je schwächer die Säure ist, während bei schwachen Basen die Lösung um so saurer ist, je schwächer die Base ist.

Dagegen liegt in der Verdrängungstitration beim Titrieren des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Säure der maximale Potentialsprung an der sauren Seite und beim Titrieren des Salzes einer schwachen Base mit einer starken Base auf der basischen Seite. Deshalb darf in dem vorigen Falle $[cOH^-]$ in der Gleichung (6) vernachlässigt werden beim Berechnen des Punktes des maximalen p_{cH}- bzw. Potentialsprunges. Man bekommt in dieser Weise die Gleichung:

$$P = 2{\cdot}303\left\{\frac{K_{HA}[cH^+]c}{(K_{HA}+[cH^+])^2}+[cH^+]\right\} \tag{6''}$$

Die Maximum- bzw. Minimumwerte des Ausdruckes (6″) ergeben sich als Wurzeln der Gleichung:

$$(K_{HA}+[cH^+])^3+K_{HA}\cdot c(K_{HA}-[cH^+])=0, \tag{21}$$

wenn c die stöchiometrische Konzentration des Salzes reduziert auf das Endvolumen der Lösung ist.

Im Falle, dass:

$$K_{HA} < c/27 \tag{22}$$

ist, hat die Gleichung (21) zwei positive, reelle Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned}
[cH^+]_m &= 2\sqrt{\frac{K_{HA}\cdot c}{3}}\cdot\cos\frac{\varphi}{3}-K_{HA},\\
[cH^+]_p &= 2\sqrt{\frac{K_{HA}\cdot c}{3}}\cdot\sin\left(\frac{\varphi}{3}-\frac{\pi}{6}\right)-K_{HA},\\
\sin\varphi &= \sqrt{1-27K_{HA}/c},\\
&\text{mit } \varphi \text{ im zweiten Quadranten.}
\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Wenn $K_{HA}=c/27$ ist, fallen die Wurzeln zusammen:

$$[cH^+]=2\,K_{HA}=2\,c/27. \tag{24}$$

Bei $K_{HA}>c/27$ ist die einzige reelle Wurzel von (21) negativ.

Der Endpunkt der potentiometrischen Verdrängungstitration verglichen mit dem bezüglichen Äquivalenzpunkt.

An dem Äquivalenzpunkt der Verdrängungstitration soll die Äquivalenzmenge der zugesetzten Säure gleich der Äquivalenzmenge des zu titrierenden Salzes sein.

Beim Zusetzen von einer starken Säure zu der Lösung des Salzes einer schwachen Säure verändern sich die Konzentrationen in der Lösung nach der Gleichung:

$$d\,[S]=d\,[cHA]+d[cH^+]-d\,[cOH^-], \tag{25}$$

wenn mit $[S]$ die auf das Endvolumen reduzierte stöchiometrische Konzentration der zugesetzten Säure bezeichnet wird.

Wenn die Anfangskonzentration der zugesetzten Säure $[S]_0=0$ ist, ergibt sich aus (25) durch Integration:

$$[S]=[cHA]-[cHA]_0+[cH^+]-[cH^+]_0-[cOH^-]+[cOH^-]_0. \tag{26}$$

In bezug auf die Anfangskonzentrationen in der Lösung des zu titrierenden Salzes gilt[1]):

$$[cHA]_0+[cH^+]_0=[cOH^-]_0. \tag{27}$$

Weiter ist in (26) $[cOH^-]$ klein im Vergleich mit den anderen Konzentrationen, weil die Lösung am Endpunkt der Titration sauer ist. Deshalb vereinfacht sich die Gleichung (26) zu:

$$[S]=[cH^+]+[cHA]. \tag{26'}$$

An der Stelle, wo

$$[cH^+]=[cA^-], \tag{28}$$

an welcher Stelle die Säure eben freigemacht worden ist, gilt demnach:

$$[S]=[cA^-]+[cHA]=c, \tag{29}$$

weshalb die zugesetzte Säuremenge in diesem Punkt gleich der zu titrierenden Salzmenge c ist. Mit der Gleichung (28) kann demnach der Äquivalenzpunkt der Verdrängungstitration bezeichnet werden.

In bezug auf die Salze der schwächsten Säuren geht die Gleichung (25) in die Gleichung der gewöhnlichen Säure—Basen-Titration über. Denn in diesem Fall sind $d[cHA]$ und $d[cH^+]$ klein, weshalb:

$$d[S]=-d[cOH^-] \tag{25'}$$

[1]) Kilpi, loc. cit., S. 282.

gesetzt werden darf, entsprechend der Tatsache, dass man in diesem Fall wegen der vollständigen Hydrolyse an Stelle der Salzlösung eigentlich eine Basenlösung hat. Auch aus (25′) ergibt sich, dass $[S]$ gleich c am Endpunkt der Titration ist.

Durch Einsetzen von (28) in die Dissoziationsgleichung der Säure bekommt man mit Berücksichtigung von (29) die Gleichung:

$$\frac{[cH^+]^2}{[cHA]} = \frac{[cH^+]^2}{c-[cH^+]} = K_{HA}. \tag{30}$$

Aus dieser Gleichung wird für $[cH^+]$ des fraglichen Äquivalenzpunktes erhalten:

$$[cH^+] = \sqrt{K_{HA}\cdot c + (K_{HA}^2/4)} - (K_{HA}^2/2). \tag{31}$$

Zu derselben den Äquivalenzpunkt darstellenden Gleichung gelangt man leichter nach der Minimumbedingung des stöchiometrischen Äquivalenzpunktes[1]). Diese lautet im fraglichen Fall:

$$[cH^+]+[cA^-] = \text{Minimum}, \tag{32}$$

weil die OH- und A-Ionen die miteinander reagierenden Stoffe sind, welche während der Titration verbraucht werden. Mit Hilfe der Dissoziationsgleichung der Säure ergibt sich aus (32):

$$[cH^+] = \sqrt{K_{HA}[cHA]} = \sqrt{K_{HA}(c-[cH^+])} \tag{33}$$

und aus dieser die Gleichung (31).

In der Tabelle 2 sind vergleichsweise die Werte von $[cH^+]$ am Äquivalenzpunkt und die nach den Gleichungen (23) bzw. (24) berechneten Werte von $[cH^+]_m$ des maximalen p_{cH}-Sprunges sowie die Werte $[cH^+]_p$ des minimalen p_{cH}-Sprunges angegeben.

Tabelle 2.

K_{HA}/c	$[cH^+]_e/c$	$[cH^+]_m/c$	$[cH^+]_p/c$
1/27	0·1746	0·0740	0·0740
$3{\cdot}5\cdot10^{-2}$	0·1704	0·0875	0·0580
$3\cdot10^{-2}$	0·1590	0·0948	0·04294
$2\cdot10^{-2}$	0·1316	0·0938	0·02438
10^{-2}	0·0951	0·0779	0·01092
10^{-3}	0·03112	0·02958	$0{\cdot}0_21010$
10^{-4}	$0{\cdot}0_2995$	$0{\cdot}0_2980$	$0{\cdot}0_31008$
10^{-5}	$0{\cdot}0_23157$	$0{\cdot}0_23141$	$0{\cdot}0_41000$

Bei $K_{HA}/c < 10^{-4}$ stimmt der Titrationsendpunkt mit dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt praktisch überein. Schon ein wenig früher fällt $[cH^+]_p$ mit seinem normalen Wert K_{HA} zusammen. Bei

[1]) Kilpi, loc. cit.

starken Säuren weicht $[cH^+]_p$ von diesem „Normalwert" ab, wie es auch bei den schwächsten Säuren der Fall war (S. 228).

Der nach (6″) theoretisch zu berechnende Titrationsfehler ist bei $K_{HA}/c = 10^{-3}$ gleich $-0{\cdot}32\,\%$ und bei $K_{HA}/c = 10^{-4}$ gleich $-0{\cdot}03$.

In bezug auf die Verdrängungstitration des Salzes einer schwachen Base ist die Behandlung analog der vorigen.

Die Reziprozität der Säure–Basen-Funktion.

Beim Titrieren des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Säure wirkt das Salz in der Lösung wie eine Base. Es lässt sich zeigen, dass das Salz sich quantitativ in derselben Weise verhält wie eine Base mit der Dissoziationskonstante gleich der Hydrolysenkonstante des Salzes:

$$K_{BOH} = K_w/K_{HA}. \tag{34}$$

K_{HA} ist die Dissoziationskonstante der Säure des Salzes und K_{BOH} die die „Basendissoziationskonstante" des Salzes.

Die $[OH^-]$-Konzentration der Salzlösung ist gleich gross wie die der Basenlösung von derselben Konzentration, wenn die Dissoziationskonstante der Säure des Salzes und die der Base in der Beziehung (34) zueinander stehen. Dieses erfolgt ohne weiteres aus der Hydrolysengleichung des Salzes und der Dissoziationsgleichung der Base.

Weiter stimmt die Pufferwirkungskurve des Salzes einer schwachen Säure beim Zusetzen von einer starken Säure mit der Pufferwirkungskurve der Base von gleicher Konzentration quantitativ überein, wenn die bezüglichen Dissoziationskonstanten in der Beziehung (34) zueinander stehen: Wenn in der Gleichung der Pufferkapazität einer Base mit der Dissoziationskonstante gleich K_{BOH}:

$$P = 2{\cdot}303\left\{\frac{K_{BOH}[c\,OH^-]\,c}{(K_{BOH} + [c\,OH^-])^2} + [c\,H^+]\right\}, \tag{6‴}$$

K_w/K_{HA} statt K_{BOH} geschrieben wird, ergibt sich die Gleichung (6″) der Pufferkapazität des Salzes in der Verdrängungstitration.

Dem vorigen entsprechend, unterscheidet sich auch der Titrationsendpunkt von dem Äquivalenzpunkt in den beiden fraglichen Titrationen um gleichviel. In der Tabelle 3 sind die bezüglichen nach den Tabellen 1 und 2 sich ergebenden p_{cH}-Unterschiede Δp_{cH} zwischen dem Titrationsendpunkt und dem Äquivalenzpunkt für verschiedene, in der Beziehung (34) zueinander stehenden Werte K_{HA}/c und $K_{BOH}\cdot c$ angegeben. K_w ist wieder zu 10^{-14} angenommen worden.

Tabelle 3.

K_{HA}/c	$K_{BOH} \cdot c$	Δp_{cH}
10^{-2}	10^{-12}	0·0863
10^{-3}	10^{-11}	0·0225
10^{-4}	10^{-10}	0·0065

Auch in bezug auf die Grenzbedingung der Titrierbarkeit stimmt die Verdrängungstitration mit der korrespondierenden Basentitration überein. Denn am Inflexionspunkt der Pufferwirkungskurve ist in der Verdrängungstitration $[cH^+] = 2\,K_{HA}$ und in der Basentitration $[cOH^-] = K_{BOH}/2$, weshalb $[cH^+]\,[cOH^-] = K_w$ ist. Die Punkte liegen demnach bei derselben H^+-Konzentration.

Allgemeiner ausgedrückt verhält sich die Lösung des Salzes einer schwachen Säure (Base) in der Verdrängungstitration wie eine Base (Säure), deren Dissoziationskonstante gleich der Hydrolysenkonstante des Salzes ist. Die Pufferkapazität verändert sich während der Titration in beiden Fällen quantitativ in gleicher Weise.

In diesem Verhalten der Säuren und Basen im Vergleich mit dem ihrer Salze tritt die Reziprozität der Aciditäts- und der Basizitätskonstante von BRÖNSTED vor. Denn die Relation (34) geht in die von BRÖNSTED[1]) gegebene $K_A \cdot K_B = 1$ über, in welcher K_A die Aciditätskonstante und K_B die Basizitätskonstante der miteinander gemäss der Gleichung:

$$S = B + \oplus \tag{35}$$

korrespondierenden Säure und Base sind. Die Beziehung dieser Konstanten K_A und K_B zu der Dissoziationskonstante der Säure und der Base ist mit den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} K_{HA} &= K_A \cdot K_B^{(H_2O)} \\ K_{BOH} &= K_B \cdot K_A^{(H_2O)} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

auszudrücken. In diesen Gleichungen ist mit $K_B^{(H_2O)}$ die Basizitätskonstante der protolytischen Basendissoziation des Wassers:

$$\underset{\text{(Base)}}{H_2O} + \oplus \rightleftarrows \underset{\text{(Säure)}}{H_2OH^+} \rightleftarrows \underset{\text{(Säure)}}{H_2O} + H^+ \tag{37}$$

und mit $K_A^{(H_2O)}$ die Aciditätskonstante der protolytischen Säuredissoziation des Wassers:

$$\underset{\text{(Säure)}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{(Base)}}{OH^-} + \oplus \tag{38}$$

bezeichnet worden.

[1]) BRÖNSTED, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 56.

Weil das Produkt von $K_B^{(H_2O)}$ und $K_A^{(H_2O)}$ gleich $K_w/[H_2O]$ ist, ergibt sich aus (34) durch Einsetzen von (36) die genannte Relation von BRÖNSTED. $[H_2O]$ kommt in K_B der Base BOH in Zähler vor und fällt deshalb beim Bilden des Produktes $K_{HA} \cdot K_{BOH}$ aus.

Das angegebene reziproke Verhalten der Säuren bzw. Basen und ihrer Salze entspricht den Gleichungen der protolytischen Dissoziation der Säure:

$$\underset{\text{(Säure)}}{HA} \rightleftarrows \underset{\text{(Base)}}{A^-} + \oplus,$$

bzw. der Base:

$$\underset{\text{(Base)}}{BOH} + \oplus \rightleftarrows \underset{\text{(Säure)}}{BOH_2^+} \rightleftarrows \underset{\text{(Säure)}}{B^+} + H_2O.$$

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.
März 1935.

Korrigenda: In der Tabelle 2 von Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 290 soll in der dritten Zeile 0·10 statt 0·00 stehen.

Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure—Wasser.

Von

L. Sabinina und L. Terpugow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 35.)

1. Es wurde die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure—Wasser bei 10°, 20°, 30°, 40° und 50° C gemessen.

2. Es wurde gezeigt, dass der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ein deutliches Minimum bei 33 Molproz. Säure bildet, was der Verbindung $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ entspricht.

3. Es wurden die Abweichungen von additiven Werten der Oberflächenspannung berechnet. Die maximalen Werte der Abweichung fallen bei allen bei uns untersuchten Temperaturen auf 33 Molproz. Säure.

Das System Schwefelsäure—Wasser ist mehrfach untersucht worden. Wie bekannt, bilden seine Komponenten Verbindungen, von denen drei, nämlich: $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ durch steile Maxima im Schmelzdiagramm gekennzeichnet werden.

Die Isothermen der Leitfähigkeit und der Viscosität ergeben dagegen nur verwaschene Maxima, welche sich mit der Temperatur verschieben. Die von Röntgen und Schneider[1]) für 18° C, sowohl wie auch von Livingston und Davis[2]) für 0°, 30° und 50° C beschriebenen Isothermen der Oberflächenspannung verlaufen ebenso durch flache Maxima, die einer Säurekonzentration von ungefähr 10 bis 20 Molproz. entsprechen und sich mit Temperaturerhöhung in der Richtung höherer Konzentrationen verschieben.

Nach der Kurnakowschen Klassifikation soll das System Schwefelsäure—Wasser zu dem sogenannten irrationellen Typus gehören. Das Vorhandensein von verwaschenen, mit Temperaturerhöhung sich verschiebenden Maxima, ist gerade für diesen Typus charakteristisch.

Ussanowitsch[3]) zeigte, dass es für solche Systeme von grosser Bedeutung sei, den Temperaturkoeffizienten einer Eigenschaft zu bestimmen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Temperatur-

[1]) Röntgen und Schneider, Ann. Physik **29** (1886) 161. [2]) Livingston, Morgan, R. und Davis, Clarke Edwin, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 555. [3]) Ussanowitsch, M. und Terpugow, F., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 39. Ussanowitsch, M., S.-B. Chem. Ges. Leningrad **3** (1932) 25.

koeffizienten der Leitfähigkeit und der Viscosität von der Konzentration ausdrücken, verlaufen, auch im Falle eines irrationellen Systems, durch ein Maximum, ein Minimum, oder einen Inflexionspunkt, was einer Verbindung zwischen den Komponenten entsprechen soll.

Auf die grosse Bedeutung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung eines Systems hat auch TRIFONOW in seinen Arbeiten hingewiesen[1]).

Um die Temperaturkoeffizienten-Methode zu prüfen, wählten wir die Komponenten Schwefelsäure—Wasser, als ein ziemlich viel untersuchtes System mit allgemein bekannten Verbindungen. Obgleich wir schon Daten für manche Temperaturen hatten, untersuchten wir noch die Oberflächenspannung bei 10°, 20°, 30°, 40° und 50° C.

Daneben berechneten wir auch die Abweichungen unserer experimentellen Werte von den für völlige Additivität berechneten, indem wir die WHATMOUGHsche Formel benutzten[2]).

Die absolute Schwefelsäure wurde aus reinem Präparat, durch Zusatz von Schwefeltrioxyd und fraktioniertes Ausfrieren dargestellt. Der Schmelzpunkt war 10·4° C, die spezifische Leitfähigkeit 0·01.

Das Wasser war zweifach destilliert und durch Kochen von Kohlensäure befreit worden.

Die Messungen der Oberflächenspannung führten wir mittels der Kapillarmethode aus.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Nr.	H_2SO_4 Molproz.	σ_{10}	σ_{20}	σ_{30}	σ_{40}	σ_{50}	$\sigma_{10}-\sigma_{50}$	γ
1	0·00	74·01	72·53	71·03	69·54	67·80	6·21	0·00209
2	5·43	75·57	74·43	73·48	72·62	71·55	4·02	0·00133
3	10·13	77·10	76·19	75·35	74·54	73·55	3·55	0·00115
4	11·17	77·25	76·41	75·56	74·90	73·90	3·35	0·00108
5	13·22	77·40	76·57	75·78	75·22	74·33	3·07	0·00099
6	17·12	77·18	76·45	76·03	75·59	74·99	2·19	0·00071
7	19·12	76·79	76·30	75·93	75·57	75·11	1·68	0·00055
8	21·50	76·40	76·06	75·72	75·39	74·94	1·46	0·00047
9	26·49	75·50	75·15	74·87	74·57	74·20	1·28	0·00042
10	33·30	73·98	73·73	73·46	73·20	72·95	1·03	0·00034
11	41·50	71·80	71·52	71·24	70·98	70·73	1·07	0·00037
12	52·85	68·00	67·71	67·43	67·17	66·92	1·08	0·00039
13	67·12	62·26	61·98	61·70	61·43	61·15	1·11	0·00044
14	88·50	55·22	54·86	54·56	54·27	54·00	1·22	0·00055
15	100·0	52·92	52·55	52·23	51·95	51·70	1·22	0·00057

[1]) TRIFONOW, N. A., Bull. Inst. rech. biol. Perm. **7** (1931) 343. [2]) WHATMOUGH, W. N., Z. physik. Chem. **39** (1902) 163.

Tabelle 1 stellt die Grössen der Oberflächenspannung in Dyn pro cm^2 bei 10°, 20°, 30°, 40° und 50° C dar. Die Werte des Temperaturkoeffizienten γ sind nach der Formel

$$\gamma = (\sigma_{10} - \sigma_{50})/40 \cdot \sigma_{10}$$

berechnet.

Die Isothermen der Oberflächenspannung sind auf Fig. 1 dargestellt. Alle Kurven verlaufen durch ein flaches Maximum, das

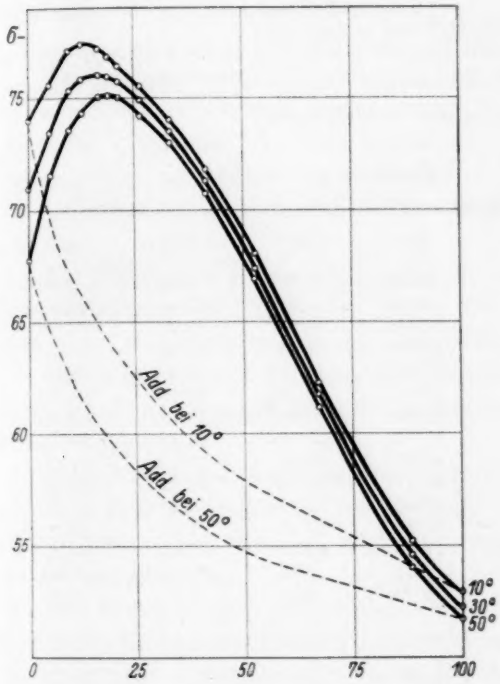

Fig. 1.

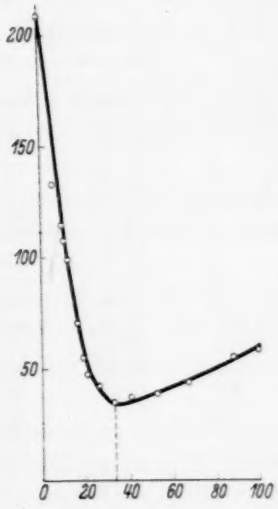

Fig. 2.

sich mit Temperaturerhöhung in der Richtung höherer Konzentrationen der Säure, deutlich verschiebt.

Der Temperaturkoeffizient (Spalte 8 der Tabelle 1 und Fig. 2) verläuft dagegen durch ein deutliches Minimum bei einer Säurekonzentration von 33 Molproz., was der Verbindung $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ entsprechen soll.

Die Anwesenheit dieser Verbindung wird auch durch ein Maximum auf der Schmelzkurve, eine maximale Bildungswärme und eine maximale Dichte bewiesen.

Berechnet man die Oberflächenspannung der Mischungen unter Bedingung völliger Additivität, so werden Werte σ_{add} der Tabelle 2 erhalten. σ_{add} werden nach der WHATMOUGHschen Formel berechnet (Fig. 1):

$$\sigma_{add} = [\sigma_1 (1-x) + \sigma_2 x] \cdot R,$$

wo σ_1 und σ_2 die Grössen der Oberflächenspannung der Komponenten bedeuten, x den Anteil der zweiten Komponente angibt, und $R = D_{ber}/D_{beob}$ das Verhältnis der berechneten zur beobachteten Dichte darstellt. $D_{ber} = \frac{100}{1/d_1 + (100-x)/d_2}$, d_1 und d_2 sind die Dichten der Komponenten, x und $100-x$ ihre Konzentrationen in Gewichtsprozent.

$\sigma_{beob} - \sigma_{add}$ bedeutet die absolute, $(\sigma_{beob} - \sigma_{add}) \cdot 100/\sigma_{add}$ dagegen die relative Abweichung von der Additivität.

Tabelle 2.

Nr.	H_2SO_4 Molproz.	Relative Abweichung von der Additivität: 10°	20°	30°	40°	50°
1	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
2	5·43	8·64	8·76	8·92	10·08	10·64
3	10·13	14·61	15·06	15·78	16·65	17·70
4	11·17	15·52	16·09	16·79	17·90	18·30
5	13·22	17·04	17·56	18·50	19·74	20·94
6	17·12	19·03	19·90	21·26	22·75	24·44
7	19·12	19·43	20·59	22·03	23·58	25·43
8	21·50	20·35	21·73	23·28	24·83	26·73
9	26·49	21·29	22·65	24·20	25·75	27·65
10	33·30	21·86	23·17	24·76	26·32	28·35
11	41·50	21·37	22·65	23·92	25·30	27·03
12	52·85	17·83	19·17	20·22	21·31	22·70
13	67·12	10·78	11·56	12·36	13·09	14·02
14	88·50	2·07	2·31	2·61	2·86	3·09
15	100·0	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00

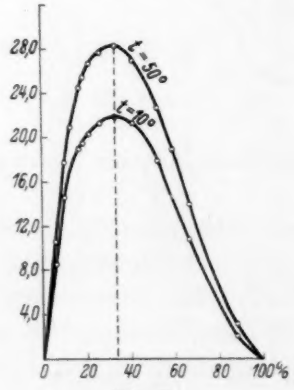

Fig. 3.

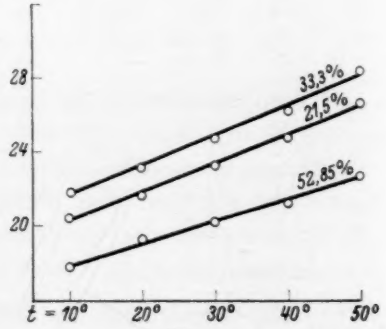

Fig. 4.

Wie Tabelle 2 zeigt, haben wir, bei allen hier untersuchten Temperaturen, ein deutliches Maximum bei 33·3 Molproz. Säure.

Die Kurven der Fig. 3, welche die Entweichungen für 10° und 50° C darstellen, zeigen, dass das Maximum mit Temperaturerhöhung beständig bleibt.

Es ist bemerkenswert, dass die Abweichungen mit Temperatursteigerung grösser werden, so dass die 50°-Isotherme höher als diejenige für 10° C verläuft.

Diskussion der Resultate.

Die im Temperaturbereich von 10° bis 50° ermessenen Isothermen der Oberflächenspannung zeigen einen Verlauf, der für den irrationellen Typus des Systems charakteristisch ist. Sie bilden ein flaches, sich mit Temperaturveränderung verschiebendes Maximum, das keiner stöchiometrischen Verbindung der Komponenten entspricht.

Die Kurve des Temperaturkoeffizienten bildet dagegen ein deutliches Minimum bei 33 Molproz. Säure, das einem beständigen Maximum der Abweichungen von der Additivität entspricht.

Das Minimum des Temperaturkoeffizienten, sowohl wie das Maximum der Abweichung, bezeichnet das Vorhandensein der Verbindung $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Die Anwesenheit zwei anderer Verbindungen, die Maximalwerten auf dem Schmelzdiagramm entsprechen, beweisen weder die Oberflächenspannungsisothermen, noch die Temperaturkoeffizienten — oder Abweichungskurven.

Die Verbindung $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ wird charakterisiert: 1. durch den minimalen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, 2. durch die maximale Abweichung vom additiven Verhalten, 3. durch die minimale Schmelztemperatur −38·9° C, 4. durch die maximale Dichte und 5. durch die maximale Bildungswärme.

Nimmt man an, dass der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung konstant bleibt, so ermittelt man durch Extrapolieren, dass bei 165° C $\sigma_{H_2SO_4}$ gleich σ_{H_2O} sein würde.

Bei dieser Temperatur bekämen wir an der Isotherme der Oberflächenspannung ein deutliches Maximum, bei genau 33 Molproz. Säure.

Tomsk, Laboratorium für analytische Chemie der Universität.

Bücherschau.

Jander, G. und Jahr, K. F., Massanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren. Sammlung Göschen Bd. 221 und 1002. Berlin W 10 und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1934. 2 Bände. Bd. I: 139 S., 18 Fig. im Text. Bd. II: 138 S., 24 Fig. im Text. Leinen geb. je 1.62 RM.

Die beiden reichhaltigen Göschen-Bändchen von G. JANDER und K. F. JAHR geben trotz des geringen Umfanges einen guten Überblick über das heute sehr grosse Gebiet der Massanalyse. Alle für die letztere wesentlichen Methoden werden sowohl hinsichtlich ihrer theoretischen als auch hinsichtlich ihrer praktischen Ausführung behandelt und an Hand von Beispielen veranschaulicht. Band I bringt Allgemeines über Messgeräte und Massflüssigkeiten, weiterhin Oxydations-Reduktionsanalysen (Titrationen mit Permanganat, Bichromat und Bromat; Jodometrie und Bromometrie) und einen Teil der Neutralisationsanalysen (die theoretischen Grundlagen und Allgemeines über die hauptsächlichsten Indikatoren). Der experimentelle Teil der Acidimetrie und Alkalimetrie befindet sich im Band II, in dem ausserdem die Fällungsanalysen (hydrolytische Fällungsverfahren, die verschiedenen Methoden der Argentometrie unter anderen auch die FAJANSschen Adsorptionsindikatoren, Tüpfelanalysen) und schliesslich die modernen elektrometrischen Methoden der Massanalyse (Konduktometrie und Potentiometrie) behandelt werden.

Der grosse Vorzug dieser Bändchen ist es, dass vielen Gelegenheit gegeben wird, sich über die verschiedenartigen Möglichkeiten der massanalytischen Bestimmungsmethoden und die ihnen zugrunde liegenden Reaktionen zu unterrichten, ohne auf die kostspieligen massanalytischen Werke angewiesen zu sein, die ausserdem die klassischen Methoden, Konduktometrie und Potentiometrie getrennt behandeln und wegen ihrer Reichhaltigkeit nicht leicht einen Überblick gewinnen lassen.

Wie zu erwarten, kann diese kurze Zusammenstellung jedoch — besonders für die Lösung spezieller Aufgaben — kein ausführlicheres Lehrbuch ersetzen. Dies gilt um so mehr, als es für verschiedene Aufgaben einfachere und sicherere Arbeitsmethoden gibt als hier angegeben sind, und man in anderen Fällen, ganz besonders in der Chromometrie, ohne eingehendere Kenntnisse sehr leicht Fehlergebnisse erhalten wird; auch sind die zur Einstellung von Normallösungen angegebenen Einwaagen verschiedentlich zu gering, um eine genügende Genauigkeit zu gewährleisten.

Um so mehr können diese Bändchen Anregung geben zur eingehenderen Beschäftigung mit der Massanalyse und Repetitorium sein. *Erna Brennecke.*

Rappaport, Fr., Mikrochemie des Blutes, in „Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie". Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1935. Geb. 16.80 RM.

Für den Arzt und seine Helfer im Kampf gegen die Krankheit gewinnt die Untersuchung von Blut und die Ausscheidungen der Menschen und Tiere immer mehr an Bedeutung. Eine gut und rasch ausgeführte medizinisch-chemische Analyse sichert nicht nur eine ärztliche Diagnose, sondern ermöglicht sie in sehr vielen Fällen schon in einer Zeit, wo die klinischen Symptome sogar für das erfahrene Auge des Arztes noch nicht deutlich geworden sind. Auch der Verlauf einer Krankheit und ihre Heilung lässt sich chemisch-analytisch verfolgen und kontrollieren. Die genaue

Erforschung pathologischer Vorgänge bringt wichtige Aufschlüsse zum Verständnis des normalen Lebensgeschehens. Gerade die mikrochemischen Methoden haben unsere Kenntnisse der normalen und krankhaften Lebensvorgänge in neue Gebiete vordringen lassen. Das geht aus der Zusammenstellung der Methoden von RAPPAPORT klar hervor. Der Inhalt ist kurz folgender: Bestimmung des spez. Gewichtes, des Wassergehaltes und der Refraktion. Blutgasanalyse nach D. VAN SLYKE, volumetrische und manometrische Methoden, Bestimmung der Anionen (*Cl, J, P*), Kationen (*Na, K, NH_4, Ca, Mg, Fe*), Rest-N und seine Fraktionen (Harnstoff, Aminosäuren, Harnsäure, Kreatin, Indikan, Kreatinin, undefinierter Rest-N; Differenz-N), Eiweiss und seine Fraktionen; Kohlehydrate und Verwandte (Alkohol, Milchsäure, Blutzucker, Lävulose, Galaktose, Dioxy-aceton, Ketonkörper), Fette, Phosphatide, Cholesterin, Gallenfarbstoffe und Fermente (Diastase, Phosphatase, Lipase). In einem Anhang wird auf Herstellung der Masslösungen, Colorimetrie, p_H-Bestimmung und Herstellung von doppelt destilliertem Wasser eingegangen. Fast überall spürt man, dass RAPPAPORT selbst an der Anwendung und Verbesserung der Methoden mitgearbeitet hat. — Neben der Beschreibung der einzelnen Ausführungsbestimmungen klinisch-chemischer Versuchsanordnungen bringt RAPPAPORT auch die Ergebnisse der Blutuntersuchung in kurzer aber klarer Übersicht. Die Normalwerte der wichtigen Blutbestandteile sind am Ende jeder Methodik angeführt. Gleichzeitig wird gezeigt, bei welchen Krankheiten die Werte jeweils erhöht oder vermindert sind. So erhält auch der Chemiker rasch einen Einblick in die biologische Bedeutung der einzelnen Methoden und wird angeregt zu weiterem Ausbau der alten oder zu Entwicklung neuer Untersuchungsverfahren. Die vielfache Anwendung optischer und anderer physikalischer Methoden lassen erkennen, ein wie weites Feld für den physikalischen Chemiker und der Zusammenarbeit von Physiker und Chemiker hier noch vor uns liegt. Denn nicht nur eine zuverlässige Methode braucht der Arzt, sondern auch eine für seine Verhältnisse ausführbare. Erst dann wird sie den kranken Menschen nützen.

So ist zu hoffen, dass das Büchlein von RAPPAPORT auch dort Eingang finden möge, wo die Heranbildung von Ärzten und physiologischen Chemikern in den exakten Naturwissenschaften erfolgt und wo durch Heranziehung praktisch wichtiger Beispiele der Unterricht lebensnah gestaltet wird. Jeder, der auf biochemischem Gebiet arbeitet, wird die „Mikrochemie des Blutes" mit Vorteil gebrauchen können.

B. Flaschenträger.

Brüche, E. und Scherzer, O., Geometrische Elektronenoptik, Grundlagen und Anwendungen. Berlin: Julius Springer 1934. Mit einem Titelbild und 413 Abb. im Text. Preis: 24 RM.

Das geometrisch-optische Verhalten von Elektronenstrahlen ist seit 5 Jahren planmässig untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit sind von erheblichem praktischen Interesse geworden sowohl für die Weiterentwicklung des Fernsehens durch die Verbesserung von Bildzerlegungs- und Wiedergaberöhren (BRAUNsche Röhren) als auch für die Ergänzung der Mikroskopie durch den Bau von Elektronenmikroskopen.

Es ist daher sehr erfreulich, dass nunmehr nach Abschluss der ersten raschen Erfolge der Elektronenoptik bereits eine Monographie dieses neuen Wissenszweiges von der Vollständigkeit und Ausführlichkeit des Buches von BRÜCHE und SCHERZER

vorliegt. Das Buch ist als Gemeinschaftsarbeit einer grösseren Anzahl von Mitgliedern des Forschungsinstituts der A.E.G. (Leiter Prof. RAMSAUER) entstanden, das einen grossen Teil der Forschungsarbeit auf diesem Gebiete geleistet hat.

Die im folgenden kurz wiedergegebene Gliederung gibt bereits einen straff zusammengefassten und gut abgerundeten Überblick über das Gesamtgebiet der geometrischen Elektronenoptik.

Grundlagen: Allgemeine Grundlagen der Elektronenoptik. Die brechenden Medien der Elektronenoptik. Die Brechungselemente der Elektronenoptik. Raumladungsfelder.

Anwendungen: Die BRAUNsche Röhre. Das Elektronenmikroskop. Der Spektrograph. Schlusswort.

Die allgemeinen Grundlagen leiten über von dem die ganze physikalische Vorstellungswelt durchziehenden Dualismus Welle – Korpuskel bis zu der speziellen Analogie der geometrischen Optik des Lichtes zu der der Elektronenstrahlung.

Durch diese theoretischen Überlegungen konnten zwar die eigentlichen elektronen-optischen Probleme bisher nicht wesentlich gefördert werden; es befriedigt aber besonders den mit den Dingen schon einigermassen Vertrauten die Verknüpfung der vorliegenden Probleme mit jenen allgemeinsten Fragen der Physik.

Die im Buche gegebene mathematische Behandlung der brechenden Medien und der Brechungselemente berücksichtigt die in der Praxis sich ergebenden Fragen, während die insbesondere von GLASER mit Hilfe des Eikonalbegriffes durchgeführten sehr eingehenden Betrachtungen achsennaher Strahlengänge im Hinblick auf ihre heute leider noch geringe Auswertungsmöglichkeit nicht wiedergegeben werden.

Für die erste der behandelten Anwendungen, die BRAUNsche Röhre, hat die Elektronenoptik wohl nicht so sehr entscheidende Verbesserungen als vielmehr eine übersichtliche Betrachtung aller Verhältnisse ermöglicht. Dagegen ist die zweite Anwendung, das Elektronenmikroskop, im Laufe der elektronenoptischen Untersuchungen überhaupt erst entstanden. Hier nehmen die aus dem Forschungsinstitut der A.E.G. hervorgegangenen Arbeiten über Glüh- und Photokathoden den breitesten Raum ein. Dass die einmal eingebürgerte Bezeichnung „Elektronenoptik" eigentlich zu eng gefasst ist und streng genommen von einer „Optik geladener Korpuskel" gesprochen werden müsste, zeigt sich daran, dass die abgeleiteten Beziehungen ohne weiteres und mit Vorteil auf den Massenspektrographen angewendet werden können.

Die Behandlung des Stoffes erfreut durch lebendigen Text und durch die grosse Zahl anschaulicher Abbildungen. Ein sehr begrüssenswerter Anhang über Vorzeichen und Zahlenwerte, sowie das ausführliche Sach- und Literaturverzeichnis ergänzt das Buch, das als eine sehr vollständige Darstellung der Elektronenoptik bezeichnet werden muss. Die gute Ausstattung des Werkes entspricht der bei dem Verlag selbstverständlichen. *E. Ruska.*

Schenck, H., Die Stahlerzeugung, in „Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse". Berlin: Julius Springer 1934. 2. Bd. 148 Abb. im Text und 4 Tafeln.

In den letzten Jahren ist mehrfach versucht worden, in Abhandlungen, in kleineren und grösseren Zusammenfassungen den physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten bei den hüttenmännischen Prozessen nachzuspüren. Der Erfolg ent-

sprach meistens nicht der aufgewandten Mühe, weil die Fragestellungen zu speziell waren, vielleicht auch, weil die für ein solches Unterfangen unbedingt notwendige Verbundenheit mit Wissenschaft und Praxis gleichzeitig fehlte. Der erste wirklich gelungene Versuch dieser Art war die von F. Körber und W. Oelsen (Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg.) auf Laboratoriums- und Betriebsversuche aufgebaute Darstellung der Desoxydationsvorgänge, der letzten Phase des Stahlherstellungsprozesses. Es ist daher nicht verwunderlich, dass in dem vorliegenden Buch von H. Schenck gerade diese Darstellung der Desoxydation vollständig übernommen ist. Um so mehr müssen wir dem Verfasser zu Dank verpflichtet sein, dass er uns mit seinem Buch eine auf ähnlicher Höhe stehende wissenschaftliche Darstellung auch der übrigen Abschnitte der Stahlherstellungsprozesse geschenkt hat.

Um diese Darstellung zu ermöglichen, sind einige grundsätzliche Schwierigkeiten zu überwinden: Es handelt sich um ziemlich komplizierte, zum mindesten 5-Stoff-Systeme, meist aber noch komplizierter zusammengesetzte Systeme (*Fe*, *C*, *O*, *Mn*, *Ca* oder, oft auch und *Si*, dazu fast stets noch *P*, *S*, ferner in geringeren Mengen und weniger von Einfluss auch *Al*, *Mg*, H_2 und N_2). Dazu treten, wenigstens in der Schlackenphase, konzentrierte Lösungen auf, deren Gesetze höchst mangelhaft erforscht sind. Der Verfasser beschreitet daher bewusst zur Lösung dieser verwickelten Fragen einen halb empirischen, wenn auch theoretisch begründeten Weg: Für fast alle Reaktionen, die zu dem Thema des Buches eine Rolle spielen, ist die Konzentrationsgrösse (*FeO*), die Konzentration des frei in den Schlacken vorliegenden Eisenoxyds, von ausschlaggebender Bedeutung. Ein Weg, diese einwandfrei zu bestimmen, ist im allgemeinen nicht bekannt und auch vorläufig noch nicht abzusehen, wie überhaupt die Dissoziationsverhältnisse der geschmolzenen Silicate, Phosphate, Ferrite und ähnlicher noch in ziemliches Dunkel gehüllt sind. Der Verfasser geht nach folgender Arbeitshypothese vor: Aus den Versuchen von Körber und Oelsen kennt man die Verteilungskoeffizienten von *FeO* zwischen Metall und gewissen basischen Schlacken. Dieser Verteilungskoeffizient wird als gültig für alle Schlacken angenommen, und mit seiner Hilfe wird aus dem analytisch bestimmten *FeO*-Gehalt der Metallphase zahlreicher Betriebsschmelzen der (*FeO*)-Gehalt (d. h. das freie *FeO*) der zugehörigen Schlacken ermittelt. Hiermit wird dann unter gewissen vereinfachenden Annahmen ein Dissoziationsgleichgewicht der Schlackenkomponenten errechnet. Leider ist gerade diese ganze Rechnung mit ihren Unterlagen in dem Buche nicht enthalten, so dass ihre Zuverlässigkeit nicht beurteilt werden kann. Das Ergebnis ist allerdings unter der Annahme seiner Zuverlässigkeit ein sehr wertvolles: In vier grossen Tafeln wird in sehr geschickter Darstellung für alle praktisch vorkommenden Schlacken der Stahlerzeugung der Gehalt an freiem (*FeO*), freiem (*CaO*), freiem (SiO_2) und freiem (*MnO*) graphisch gegeben, so dass jetzt zum erstenmal eine rationelle Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die tatsächlichen metallurgischen Reaktionen ermöglicht ist.

Diese Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichgewichte und Kinetik der ablaufenden Frisch- und Desoxydationsprozesse handhabt Schenck nun mit gewohnter Meisterschaft. Die Vielfalt der möglichen und durcheinanderlaufenden Reaktionen und der sich gegenseitig bedingenden Gleichgewichte wird in völlig umfassender Weise dem Leser vorgeführt, unterteilt nach den Reaktionen der einzelnen Stoffe: *C*, *Mn*, *Si*, *P*, *S*, O_2 und gelöster Gase. Innerhalb dieser einzelnen Kapitel wird nach den metallurgischen Verfahren nochmals unterteilt.

An einzelnen Stellen mag den physikalischen Chemiker ein leises Unbehagen ob der Kühnheit der Extrapolationen beschleichen, aber der Vergleich mit den Betriebsdaten und mit dem ganz erstaunlich ausgewerteten reichen Schrifttum zum Thema zeigt, dass die Resultate nicht sehr weit ab von der Wirklichkeit liegen können. Das Buch ist nicht leicht zu lesen, selbst für den Wissenschaftler nicht. Mit seinen zahlreichen Zitaten und der glücklichen Verarbeitung fremder Ergebnisse liest es sich wie eine wissenschaftliche Abhandlung, wenn auch die Verbindung mit dem praktischen Stahlbetrieb in jedem Augenblick gewahrt bleibt, jedenfalls nicht wie ein Lehrbuch. Der Wissenschaftler wird an diesem Buch ein Musterbeispiel erleben, wie man physikalische Chemie in ihren verschiedensten Gesetzen in die Praxis überträgt. Der Stahlwerker aber wird, wenn er — hoffen wir es — an das Studium dieses Werkes herangeht, feststellen, dass trotz aller Betriebserfahrung, die der Wissenschaftler sicher nicht gering achtet, eine wirkliche Beherrschung solch komplizierter Vorgänge nur bei tiefgründiger Kenntnis der physikalischen Chemie möglich ist. Möge Schencks Buch in diesem Sinne in Hochschulen wie Schmelzhallen seine Sendung erfüllen. *W. Kringe.*

Grimsehls Lehrbuch der Physik. 6. Aufl. Teubner 1934. 2. Bd. II. Teil. Vollständig neubearbeitet von Prof. Dr. R. Tomaschek. 426 S. 313 Abb. im Text. Geb. 14.— RM.

Der vorliegende Band bildet den Abschluss der Neubearbeitung von Grimsehls Lehrbuch der Physik durch Tomaschek. Der Band trägt den Untertitel „Materie und Äther". Der sehr reiche Inhalt möge durch folgende kurze Inhaltsübersicht gekennzeichnet werden: Im ersten und zweiten Kapitel werden im wesentlichen die Erscheinungen der Radioaktivität, die Wechselwirkungen von Korpuskular- und Röntgenstrahlen mit der Materie zur Darstellung gebracht und daraus die Anschauungen über den elektrischen Aufbau der Materie abgeleitet. Das dritte Kapitel trägt die Überschrift „Licht und Materie" und behandelt die lichtelektrischen Erscheinungen, die Temperaturstrahlung, Lumineszenzerscheinungen und ähnliches. Im vierten Abschnitt wird unter der Überschrift „Welle und Korpuskel" eine Übersicht über das experimentelle Material gegeben, das zu der Gegenüberstellung Photon—Lichtwelle und Materieteilchen—Materiewelle geführt hat. Das Kapitel schliesst mit einer Darstellung der wesentlichen Gesichtspunkte der Wellenmechanik. Der 5. und 6. Teil behandelt das weite Gebiet der Atom- und Molekülspektren. Es folgt dann ein kurzes Kapitel, in dem das Wesentliche über den Aufbau und das Verhalten der Materie im festen und flüssigen Zustand besprochen wird. Der achte Abschnitt behandelt die Elektrodynamik bewegter Medien. Den Schluss bildet ein kurzes astrophysikalisches Kapitel.

Es ist kein Zweifel, dass gerade dieser Band bei den Studierenden auf lebhaftestes Interesse stossen wird, da er die eindrucksvollen Forschungsergebnisse der letzten Zeit in selbständiger und geschlossener Form zur Darstellung bringt. Wie bei allen Lehrbüchern der Physik, die nicht besonders das Prädikat „theoretisch" tragen, ist das experimentelle Tatsachenmaterial in den Vordergrund gerückt. Der Name Grimsehls auf dem Buch ist nur noch ein historisches Symbol. Der Band ist durchaus eine selbständige Neuschöpfung des Verfassers und gibt dessen Einstellung zu den Dingen. *M. Czerny.*

Hückel, W., Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1934. 1. Bd. 470 S. Brosch. 18.— RM., Leinen 19.80 RM.

Die 1. Auflage des vorliegenden Buches ist in dieser Zeitschrift **164**, S. 295, ausführlich besprochen worden. Dass schon nach 3 Jahren trotz der schlechten Lage des Büchermarktes zu einer Neuauflage geschritten werden konnte, zeigt von der freundlichen Aufnahme, die dieses Werk bei den Fachkollegen gefunden hat. Die Neuauflage unterscheidet sich — abgesehen von einigen kleinen Umstellungen und Ergänzungen — vor allem durch das 10. neu geschaffene Kapitel: Verlauf chemischer Reaktionen. Da unsere Kenntnis über den Verlauf organischer Reaktionen und deren Zwischenstufen noch sehr mangelhaft ist — was übrigens der Autor betont —, so hat er sich nicht in Diskussionen über noch ungesicherte moderne Theorien eingelassen, sondern hauptsächlich altbekannte Reaktionen, wie z. B. Wurtz-Fittigsche Synthese, Veresterung und Verseifung, behandelt. Auch die 2. Auflage mit ihren Verbesserungen kann dem theoretisch interessierten Organiker warm empfohlen werden. *P. Harteck.*

Farkas, A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. The Cambridge Series of Physical Chemistry. 215 S. Cambridge at the University Press 1935. 12 s 6 d net.

In der Serie über physikalische Chemie aus Cambridge werden von A. Farkas Ortho- und Parawasserstoff und der schwere Wasserstoff besprochen. Der Autor ist für die Abfassung dieses Buches bevorzugt geeignet, da er sich mit verschiedenen Wasserstoffarten bzw. Modifikationen als Forscher eingehend mit grossem Erfolg beschäftigt hat. Im ersten Teile des vorliegenden Buches, in welchem Ortho- und Parawasserstoff behandelt werden, findet man in den ersten beiden Kapiteln die historische Entwicklung und die theoretischen Überlegungen, welche zu den Entdeckungen beim Wasserstoff führten, klar dargestellt. In den folgenden drei Kapiteln sind inhaltlich geordnet die wichtigsten Originalarbeiten eingehend besprochen. Dabei treten stets die allgemeinen Fragen, für deren Behandlung der Parawasserstoff ein geeignetes experimentelles Hilfsmittel ist, in den Vordergrund. Im sechsten Kapitel werden die Ortho- und Parasysteme bei anderen Molekülen behandelt. Da auf diesem Gebiete die nächstliegenden prinzipiellen Fragen geklärt zu sein scheinen, kann man den ersten Teil als eine abschliessende Darstellung betrachten. — Der zweite Teil des Buches ist dem schweren Wasserstoff gewidmet. Der Vielseitigkeit der Untersuchungen, die mit schwerem Wasserstoff gemacht werden, wird die Darstellung des Autors gerecht. Über die Geschichte der Entdeckung wird kurz berichtet. Die experimentellen Methoden zur Konzentrationsbestimmung des schweren H_2 und seine Reindarstellung werden gleicherweise glücklich behandelt, wie die Eigenschaften des schweren Wasserstoffkernes und das chemische Verhalten dieses Isotopes. Das Buch von A. Farkas wird sicherlich einen grossen Leserkreis finden. *P. Harteck.*

Eingegangene Bücher.

Blätter für Geschichte der Technik. Herausgegeben vom Österreichischen Forschungsinstitut für Geschichte der Technik in Wien. Schriftleitung Dr. Ing. L. Erhard. 2. Heft. Auer von Welsbach von Ing. Dr. Franz Sedlacek. VIII und 85 Seiten mit 30 Textabbildungen. (Wien: Julius Springer 1934.) 6.— S., 3.60 RM.

British Chemicals and their Manufacturers. The Official Directory of the Association of British Chemical Manufacturers. 459 Seiten. (London: Published by the Association of British Chemical Manufacturers 1935.)

Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Herausgegeben von M. Le Blanc. Band II. Teil 4. Zart, Arthur: Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser. 346 Seiten mit 57 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 9.80 RM.

Froin, Georges: Pression solaire et Atomes. La Circulation de l'Énergie. 250 Seiten. (Paris: Librairie Louis Arnette 1935.) 25.— Fr.

Heisenberg, Werner: Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Zwei Vorträge. 45 Seiten. (Leipzig: S. Hirzel 1935.) Kart. 2.— RM.

Hiltner, Werner: Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte. VII und 141 Seiten mit 16 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935.) Kart. 6.60 RM.

Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. II. Band. 2. Aufl. VIII und 338 Seiten mit 35 Abbildungen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Brosch. 14.— RM, geb. 15.60 RM.

Institut Belge de Recherches Radioscientifiques. Président-Fondateur: Th. De Donder. Vol. II. Acoustique des Salles. Par F.-H. van den Dungen. VII und 118 Seiten. 1934. 25.— Fr. — Vol. III. Étude Thermodynamique de la Tension Superficielle. Par Raymond Defay. Préface de Th. De Donder. XI und 372 Seiten. 1934. 30.— Fr. (Paris: Gauthier-Villars.)

Röntgen, W. C.: Briefe an L. Zehnder. Mit den Beiträgen „Geschichte seiner Entdeckung der Röntgenstrahlen" und „Röntgens Einstellung zur Renaissance der klassischen Physik". Von L. Zehnder. 198 Seiten. (Zürich: Rascher & Cie. A.-G. 1935.) Brosch. 4.— RM.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Begründet von F. B. Ahrens. Herausgegeben von R. Pummerer, Erlangen. Neue Folge. Heft 25. Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe. Vortrag gehalten von Georg Kränzlein. 57 Seiten. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1935.) 2.90 RM, für Abonnenten der Sammlung 2.60 RM.

Schmid, E. und Boas, W.: Kristallplastizität. (Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVII.) X und 373 Seiten mit 222 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935.) Geh. 32.— RM, geb. 33.80 RM.

Staudinger, H.: Tabellen zu den Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. unter Mitarbeit von G. Rienäcker. 168 Seiten. (Karlsruhe: G. Braun Verlag 1935.) Geb. 5.40 RM.